LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XL - VOLUME XL - 1910

PARTE PRIMA

ROMA
PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA
Via Panisperna, 89

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Ricerche sulla fabbricazione dell'acciaio cementato. IV. — (Sulla funzione specifica dei cementi gassosi e dei cementi solidi nel processo della cementazione).

Nota di F. GIOLITTI e L. ASTORRI.

(Giunta il 30 luglio 1909).

In alcuni lavori pubblicati negli ultimi mesi da uno di noi — in parte in collaborazione coi Dr. F. Carnevali e G. Tavanti [1] — sono state già studiate parecchie delle diverse leggi secondo le quali può variare la concentrazione del carbonio in funzione della profondità, nelle zone carburate ottenute mediante la « cementazione » di un acciaio dolce. Negli stessi lavori sono anche poste in luce le cause della molteplicità di tali leggi: e fra tali cause, una delle più importanti risiede nella differenza fondamentale fra il modo di comportarsi di quei « cementi » gassosi i quali debbono la loro azione carburante sull'acciaio ad una reazione che si compie direttamente fra il gas stesso ed il ferro, ed il modo di comportarsi dei cementi solidi, o di quelli che — pur essendo gassosi — debbono la loro azione carburante soltanto al carbonio solido che se ne separa alle temperature elevate alle quali si compie il processo della cementazione. Onde evitare inutili ripetizioni, rinviamo — a questo proposito — alle considerazioni già fatte altra volta [2] sul diverso modo di comportarsi dell'ossido di

[1] V. Gazz. chim. ital., 1908-1909.
[2] V. Giolitti e Carnevali, Gazz. chim. ital., Settembre 1908.

carbonio e del carbone solido o degli idrocarburi volatili, usati come « cementi ».

Ciò posto, aveva evidentemente un alto interesse — sopra tutto pratico — l'indagare quali speciali « distribuzioni » del carbonio fosse possibile ottenere, usando contemporaneamente i cementi delle due classi, in modo da sovrapporre l'azione specifica di ciascuno di essi.

Diciamo subito che lo scopo pratico immediato che ci siamo proposto nell'intraprendere le presenti ricerche, era quello di tentare se fosse possibile — e le nostre esperienze dimostrano che sì — l'ottenere zone cementate nelle quali la concentrazione del carbonio variasse più uniformemente colla profondità, di quanto non avvenga quando si cementa con cementi solidi o con idrocarburi volatili (coi quali si ottengono brusche variazioni di concentrazione, fra strati vicinissimi gli uni agli altri): e ciò pur raggiungendo, negli strati esterni delle zone cementate, concentrazioni del carbonio notevolmente più elevate di quelle che possono ottenersi mediante l'ossido di carbonio puro, quando si operi sotto la pressione atmosferica ordinaria, e ad una temperatura sufficientemente elevata per produrre una rapida cementazione (950°-1100°C).

Dai tentativi fatti per raggiungere il nostro scopo, fummo poi condotti a fare alcune ricerche dirette a definire meglio la funzione specifica dei cementi appartenenti a ciascuna delle due categorie. Tali tentativi e tali ricerche formano appunto oggetto della presente nota.

Alcuni tentativi per utilizzare contemporaneamente i cementi gassosi ed i cementi solidi (o agenti come tali), avevamo già fatto da molto tempo: e di essi è un cenno in una delle note già citate [1].

Ma tanto in quelle nostre prime esperienze quanto in altre, anche anteriori, eseguite dal Bruch con intenti del tutto diversi dai nostri (« Metallurgie » 1906), mancano gli elementi necessari per trarre conseguenze sicure, a causa della troppo grande com-

[1] « ... Quando si debbano ottenere strati cementati a tenore di carbonio « piuttosto elevato, si è trovato opportuno, in base ai risultati di una serie « di esperienze eseguite su larga scala, mescolare all'ossido di carbonio quan- « tità variabili, generalmente piccole, di idrocarburi ».

plessità dei cementi adoperati (varii tipi di gas illuminanti, contenenti oltre a sei o sette componenti).

Una prima serie di esperienze eseguimmo ora adoperando come cementi miscele, in varie proporzioni, di ossido di carbonio e di vapori di benzolo. Adoperammo un apparecchio simile a quello descritto nella memoria di F. Giolitti ed F. Carnevali, nel voi. 38 (p. II) della Gazzetta chimica italiana. Indichiamo perciò soltanto le modificazioni introdottevi, rimandando pei particolari alla memoria or ora citata.

L'ossido di carbonio, puro e ben secco, giungeva in un palloncino di vetro di circa 300 cm³. scaldato a circa 200° in un bagno di sabbia: attraverso al tappo a tre fori che chiudeva il palloncino passavano — oltre al tubo adduttore dell'ossido di carbonio — un tubo capillare collegato con una buretta graduata, piena di benzolo, e un largo tubo di vetro piegato a squadra, comunicante direttamente col tubo di porcellana scaldato nel forno Heraeus, e funzionante da camera di cementazione.

Scaldato il palloncino a 200° e il tubo di porcellana (contenente i cilindretti d'acciaio da cementarsi) alla temperatura voluta, e stabilita la corrente regolare di ossido di carbonio, si faceva cadere a goccia a goccia, colla velocità voluta, il benzolo dalla buretta nel palloncino: quivi esso si volatizzava subito e passava, misto all'ossido di carbonio, nella canna di porcellana, funzionante come camera di cementazione.

Questa era chiusa alle estremità con tappi di gomma, forati pel passaggio dei tubi; i tappi furono coperti, nella parte rivolta verso l'interno della canna, con difese di sughero, destinate ad impedire l'azione dei vapori del benzolo sulla gomma elastica.

L'acciaio adoperato in queste prime esperienze aveva la seguente composizione:

Carbonio	0,25 %
Manganese	0,65 %
Silicio	tr.
Zolfo	0,02 %
Fosforo	0,05 %

I cilindretti d'acciaio (di m/m 10 di diametro per 100 m/m di lunghezza) cementati, venivano tagliati in punti opportuni secondo

piani normali all'asse. Le sezioni, levigate ed attaccate con una soluzione di acido nitrico in alcool amilico al 4 %, erano osservate al microscopio. Di alcune delle immagini microscopiche più interessanti uniamo le fotografie.

Ecco ora l'indicazione delle condizioni in cui furono eseguite le sei esperienze della prima serie: (cementazioni eseguite con ossido di carbonio e vapori di benzolo):

1°. La temperatura della camera di cementazione si elevò in 40 minuti da 600° a 1000°, e rimase costante a questo punto durante quattro ore. Nella canna di porcellana passarono *sei litri* di ossido di carbonio, mescolati ai vapori di due cm^3 di benzolo. Sulla superficie dei cilindretti si formò un debole deposito di carbonio polverulento, sottilissimo.

La sezione (preparata nel modo indicato prima) della zona carburata ottenuta in questa esperienza, è rappresentata parzialmente nella fig. 1 (Tav. I), coll'ingrandimento di 120 diametri. Essa è formata da un primo strato, esterno, spesso circa 0,2 mm., costituito da perlite mista a pochi filamenti sottili di cementite (corrispondenti circa all'1,1 % di carbonio): un secondo strato, spesso circa 0,6 m/m. (visibile solo in parte nella fotografia) è costituito di perlite pura (corrispondente al 0,85 % di carbonio): in fine il terzo strato (che cade fuori del campo del nostro fotogramma) contiene ferrite e perlite, ed è caratterizzato dalla rapida diminuzione della concentrazione del carbonio, la quale nello spazio di 0,2 mm. passa dal valore 0,85 % ad un valore di circa 0,3 %.

Lo stesso tipo di cementazione ottenemmo cementando in condizioni identiche alle precedenti un acciaio a tenore di carbonio più elevato ($C = 0{,}46$ %): in questo caso la cementite si estendeva un po' più verso l'interno, mentre, pur rimanendo presso a poco costante la profondità della cementazione, la zona perlitica era più limitata.

Notiamo subito che in questa esperienza — come in altre analoghe — il depositarsi di uno strato di carbonio libero sulla superficie dell'acciaio sottoposto alla cementazione, indica che la velocità colla quale il carbonio, proveniente dalla dissociazione dell'idrocarburo, passa in soluzione nel ferro γ, è minore di quella colla quale il carbonio stesso si forma per dissociazione.

II. — Cementazione eseguita facendo passare *sei litri* di ossido di carbonio misto ai vapori di *un cm³*. di benzolo. — La temperatura, elevatasi in un'ora da 560° a 1000°, rimase costante a 1000° per quattro ore. La superficie dei cilindretti rimase perfettamente pulita, senza traccia di carbone libero. — La zona cementata conteneva uno strato esterno perlitico, spesso circa 0,1 m/m., e un secondo strato ipoeutectico spesso 0,5 mm., nel quale la con centrazione del carbonio diminuiva uniformemente fino al 0.3 %.

Cementando in condizioni identiche alle precedenti un acciaio più duro (C = 0,31 %) la zona a composizione eutectica si estende per un tratto maggiore (circa 0,6 mm.) — come appare nel nostro fotogramma 2 (Tav. 1): dando poi luogo al secondo strato, nel quale la proporzione della perlite decresce in modo continuo.

III. — La temperatura salì in 30 minuti da 600° a 1000°, rimanendovi costante per quattro ore, durante le quali passarono nella camera di cementazione *sei litri* di ossido di carbonio, misti ai vapori di *1,5 cm³* di benzolo. — Soltanto in alcuni punti delle provette d'acciaio si formò un deposito (se bene scarsissimo) di carbonio polverulento. — La zona cementata è in questo caso uguale a quella ottenuta nell'esperienza I (con 2 cm³ di benzolo).

Oltre alla sezione prossima all'estremità della sbarretta disposta verso il centro del forno, esaminammo anche una sezione praticata verso la metà della lunghezza della sbarretta stessa; punto disposto più verso l'estremità del forno dalla quale escono i gas. — Ora, in questa sezione mancava del tutto la zona esterna ipereutectica, e la zona eutectica era assai meno profonda che non nella prima sezione; ciò che dimostra come sull'andamento della cementazione influisca fortemente la progressiva decomposizione che i vapori di benzolo subiscono a mano a mano che procedono nel loro cammino attraverso alla camera di cementazione.

Su questo fenomeno — che ritroveremo più marcato nella esperienza seguente — abbiamo in corso esperienze più precise, atte a definire le condizioni in cui esso si compie; ciò che — evidentemente — ha una grande importanza per l'applicazione tecnica dei processi di cementazione fondati sull'uso di miscele gassose, del genere di quelle che ora studiamo.

IV. — Cementazione eseguita con *sei litri* di ossido di carbonio misto ai vapori di *15 cm³*. di benzolo. La temperatura si

elevò in 35 minuti da 600° a 1000°, e fu poi mantenuta costante a 1000° durante 4 ore. — Sulla superficie dei pezzi cementati si depose uno strato spesso di carbonio polveroso.

La zona cementata è spessa circa mm. 1,6; un primo strato dello spessore di mm. 0,7 è costituito da perlite mista ed abbondante cementite (V. Fotogr. 3, tav. I): segue uno strato di mm. 0,4 costituito da perlite pura; e infine nel terzo strato la proporzione della perlite diminuisce gradatamente, fino a ridursi, nell'intervallo di circa 0,4 mm., al valore che aveva nell'acciaio originario. — (Il fotogramma 3 riproduce soltanto la prima parte di questa zona carburata).

In questo caso si verifica in misura molto maggiore quanto constatammo già nell'esperienza III: l'esame di una seconda sezione eseguita nel mezzo della sbarretta invece che presso l'estremità (come lo era prima), rivela un andamento della cementazione diverso nelle diverse zone successive delle sbarrette. — Infatti nella seconda sezione manca del tutto la zona ipereutectica, che nella prima appariva marcatissima.

Abbiamo già detto che di questo fenomeno — il cui andamento dipende evidentemente dalla velocità colla quale procede la decomposizione dei vapori di benzolo che attraversano la camera di cementazione — ci occuperemo altra volta.

V. — Cementazione eseguita con litri 3,75 di ossido di carbonio misto ai vapori di 19 cm³ di benzolo. — La temperatura si elevò in 35 minuti da 600 a 1000°: rimanendo poi costante a 1000° durante due ore. — La durata della cementazione fu ridotta da quattro a due ore, a causa della difficoltà di far giungere i vapori di benzolo (la cui proporzione rispetto all'ossido di carbonio era raddoppiata dall'esperienza precedente) nella canna di porcellana, evitandone la condensazione nelle parti precedenti dell'apparecchio. — Si formò un abbondantissimo deposito di carbonio polveroso e si ottenne una zona cementata identica a quella ottenuta nell'esperienza precedente.

VI. — Cementazione eseguita con vapori di benzolo puri. Si faceva cadere il benzolo da una buretta in una piccola storta di vetro tubulata, il cui collo era connesso direttamente colla canna di porcellana funzionante da camera di cementazione. La storta era scaldata al bagno di sabbia.

Riempito l'apparecchio con vapori di benzolo, fino a scacciarne tutta l'aria, si cominciò a scaldare il forno, facendo passare contemporaneamente piccole quantità di benzolo. La temperatura si elevò in 30 minuti da 600° a 1000°, e rimase costante a questo punto per due ore e mezza, durante le quali passarono nella canna i vapori di 19 cm^3. di benzolo. Sulle sbarrette d'acciajo si formò un deposito carbonioso compatto, dello spessore di circa un millimetro.

La struttura della zona cementata è ancora simile a quella delle due esperienze precedenti: uno strato esterno ipereutectico di circa 0,7 m/m. di spessore; poi una zona perlitica di circa 0.6 mm., dalla quale, nello spazio di 0.5 mm. si arriva alla composizione del metallo originario.

Questa prima serie di esperienze ci permette già di stabilire delle norme abbastanza interessanti per la tecnica.

Risulta evidente dall'esame della distribuzione del carbonio nelle zone cementate ottenute nelle esperienze precedenti, che è possibile sovrapporre l'azione specifica dell'ossido di carbonio agente come cemento, a quella dell'idrocarburo; e ciò in misura diversa, a seconda delle proporzioni nelle quali ciascuna delle due sostanze carburanti entra nella miscela gassosa adoperata. A dimostrare ciò, basta ricordare l'azione specifica di ciascuna delle due classi di cementi, quale è stata determinata altra volta sperimentalmente da uno di noi, insieme al Dott. F. Carnevali, e quale risulta nettamente dai varii diagrammi concentrazione — profondità. e dalle varie micrografie allora pubblicate [1].

Infatti le esperienze di questa prima serie dimostrano che l'aggiunta di piccole quantità di idrocarburo all'ossido di carbonio non fa che elevare la concentrazione del carbonio negli strati esterni delle zone cementate, al di sopra del valore che corrisponderebbe allo stato di equilibrio fra ossido di carbonio, anidride carbonica (proveniente dalla reazione carburante dell'ossido stesso) e carbonio sciolto nel ferro γ; a quello stato di equilibrio, cioè, il quale risulterebbe dall'impiego dell'ossido di carbonio puro, nelle identiche condizioni sperimentali (di temperatura, di pressione, di

[1] V. F. Giolitti e F. Carnevali, l. c.

velocità della corrente gassosa... ecc.) secondo le leggi stabilite nella pubblicazione or ora citata. E tale elevazione è tanto maggiore quanto è più elevata la proporzione dell'idrocarburo contenuto nella miscela gassosa (Esp. II e III); fino a che tale proporzione non raggiunga un valore tale, che la velocità colla quale il carbonio libero si forma per la decomposizione dell'idrocarburo superi la velocità colla quale il carbonio stesso passa — pel tramite dell'ossido di carbonio — in soluzione nel ferro (Esp. I, IV, V e VI): da questo limite in poi (limite che, nelle condizioni sperimentali nelle quali noi operavamo, corrisponde all'incirca a cm^3. 1.8 di benzolo liquido per sei litri di ossido di carbonio) l'eccesso di carbonio che si libera comincia a deporsi sull'acciaio, sotto forma di polvere più o meno aderente, e la concentrazione del carbonio negli strati esterni della zona cementata raggiunge il valore massimo corrispondente a quello che si ottiene cementando con cementi solidi o con cementi che si comportano come tali: nè da questo punto in poi varia più sensibilmente — coll'aumentare anche fortemente la proporzione dell'idrocarburo (esp. IV, V e VI) — la distribuzione del carbonio nella zona cementata; conservandosi quella che corrisponde alla sovrapposizione degli effetti di ciascuno dei due gas carburanti [1].

Da quanto precede risulta evidente la possibilità di ottenere, mediante miscele di ossido di carbonio e vapori di idrocarburi volatili, zone cementate nelle quali la concentrazione massima del carbonio degli strati esterni abbia un valore determinato, compreso fra un minimo corrispondente a quello che si otterrebbe operando, nelle date condizioni, con ossido di carbonio puro, ed un massimo, quale si otterrebbe operando coi soli vapori dell'idrocarburo: e ciò semplicemente coll'adoperare miscele gassose contenenti una data proporzione di idrocarburo, determinata sperimentalmente, e variabile col variare delle condizioni nelle quali deve compiersi la cementazione (temperatura; pressione; rapporto fra la velocità della corrente gassosa e la superficie dell'acciaio da cementare.... ecc.) [2].

[1] F. Giolitti e F. Carnevali (l. c.).

[2] Non ci fermiamo qui a spiegare le cause dell'andamento irregolare e saltuario delle variazioni della concentrazione del carbonio nelle zone cementate ottenute nelle ricerche sopra riferite: poichè lo studio di tale fenomeno forma oggetto di ricerche già pubblicate (F. Giolitti e F. Tavanti. Gazz. chim. ital., 1909) dalle quali quelle cause sono poste in chiara luce.

Tali condizioni sono già state determinate da uno di noi, su scala industriale: ed i processi fondati sui principii ora esposti formano oggetto di brevetti depositati in Italia ed in molti altri Stati.

Stabiliti questi fatti, ci proponemmo di studiare l'andamento della cementazione nel caso in cui si adoperi, come materiale carburante, contemporaneamente l'ossido di carbonio ed il carbone solido.

Sebbene abbiamo già dimostrato (l. c.) che il modo di agire degli idrocarburi, come cementi, è molto simile a quello del carbone solido, pure fra il comportamento dei primi corpi e quello del secondo sussistono differenze evidenti: poichè, mentre pei primi deve tenersi conto della concentrazione (o pressione parziale nella miscela gassosa), pel secondo (per sua natura a concentrazione costante) dobbiamo tener conto dell'entità del suo *contatto* col ferro: contatto dipendente anche direttamente dallo stato di divisione del carbone stesso.

Di una lunga serie di cementazioni eseguite a temperature diverse con ossido di carbonio e carbone solido sotto forma di polveri di diversa grossezza, non rendiamo qui conto per esteso, dato il loro interesse esclusivamente tecnico. Ci limitiamo a citare alcune di esse per mostrare come anche in questo caso le singole azioni di ciascuno dei due tipi di cementi non facciano che sommarsi algebricamente.

In queste esperienze adoperammo lo stesso apparecchio già adoperato nelle precedenti, ma disponemmo verticalmente — invece che orizzontalmente — il forno e la canna di porcellana contenutavi: e ciò per ottenere che la polvere di carbone andasse a riempire meglio — spintavi dal proprio peso — tutti gli interstizi compresi fra la parete della camera di cementazione, i cilindretti d'acciaio e la canna del pirometro, alla quale i cilindretti stessi erano fissati. Come cemento solido adoperammo del carbone di legna di buona qualità, pestato e stacciato attraverso due crivelli, rispettivamente di 169 e 49 maglie al cm^2.: raccogliendo soltanto la porzione che era trattenuta dal primo e passava attraverso il secondo. Il materiale ottenuto, lasciato digerire a caldo per 24 ore in acido cloridrico diluito spesso rinnovato, veniva in seguito lavato ripetutamente con acqua distillata bollente, fino a scomparsa della

reazione acida; quindi seccato e calcinato per un'ora in un forno Perrot. Il carbone così preparato è nero, lucido, scorrevole come sabbia. Due determinazioni di cenere, diedero il valore 1,32 %.

Ecco ora un cenno di alcune delle molte esperienze eseguite:

VII. — Cementazione con carbone di legna ed ossido di carbonio. La temperatura del forno si elevò in 20 minuti da 600° a 900°; e fu mantenuta costante a questo punto per quattro ore, durante le quali passarono nell'apparecchio due litri di ossido di carbonio. Le sbarrette di acciaio presero una tinta grigia chiara e una pulitura perfetta.

La zona cementata che così si ottiene è molto simile a quella rappresentata nel fotogramma 2 (Tav. I) (Esp. II): una zona esterna eutectica di circa 0,4 mm. di spessore, seguita da una zona ipoeutectica di circa 0,9 mm. nella quale la concentrazione del carbonio va lentamente diminuendo, fino a raggiungere il valore che ha nell'acciaio dolce adoperato. Tale diminuzione lenta e graduale conferma le nostre vedute, esposte altra volta [1], intorno al duplice modo di agire degli idrocarburi volatili, ad un tempo come cementi solidi e come cementi gassosi: infatti, mancando qui l' idrocarburo volatile, troviamo la variazione graduale della concentrazione del carbonio (caratteristica dell'ossido di carbonio e dei cementi *solidi*), in luogo della diminuzione brusca ottenuta col benzolo (Esp. II) e coll'etilene (l. c.). agenti — oltre che in modo analogo ai cementi solidi — *come gas*. Quest'ultima speciale funzione degli idrocarburi volatili è stata già studiata nella memoria or ora citata.

VIII. — Cementazione identica alla precedente, ma eseguita a 1000° invece che a 900°.

La zona cementata, pur essendo assai più profonda di quella ottenuta nell'esperienza precedente (mm. 1.6. in luogo di 1,3), conserva l'identica struttura: nè vi compare traccia di cementite, se bene lo strato eutectico raggiunga lo spessore di oltre un millimetro. E' questo un fatto assai interessante, poichè mostra evidente la funzione dell'ossido di carbonio misto all'anidride carbonica, alla quale esso dà luogo nell'atto di agire come cemento. La miscela dei due gas — agendo, colla sua rapida diffusibilità, da « veicolo » pel carbonio, ch'essa brucia dove è più concentrato,

[1] Giolitti e Carnevali (l. c.).

liberandone del nuovo dove la concentrazione di quello disciolto è più bassa – impedisce l'accumularsi del carbonio nelle zone esterne dell'acciaio. Tale funzione dell'ossido di carbonio — agente, per così dire, da « uguagliatore » delle concentrazioni del carbonio nei vari strati delle zone cementate — fu già studiata altra volta da uno di noi [1], ed ha una grande importanza pratica, porgendo il mezzo di ottenere zone cementate molto profonde, pur evitando che nei loro strati superficiali la concentrazione del carbonio raggiunga valori troppo elevati, tali da dar luogo a fenomeni di fragilità. I processi fondati sui principii or ora accennati — la cui importanza tecnica è sopratutto grande nella cementazione degli acciai speciali — sono anch'essi già protetti da brevetti depositati nei principali Stati.

I tre fotogrammi 4, 5, 6 (Tavola I), rappresentano la zona cementata ottenuta in questa esperienza. — Il fotogramma 4 (ingrand. 40 diam.) riproduce l'intiera zona perlitica; il fotogramma 5 il graduale apparire della ferrite al termine della zona stessa; il fotogramma 6 (ingrand. 20 diam.) abbraccia un campo maggiore, e mostra tutta la zona carburata e parte del metallo del nucleo.

IX. — Cementazione eseguita in condizioni identiche alla precedente (ossido di carbonio e carbone di legna a 1000° durante quattro ore), ma facendo passare nella camera di cementazione sei litri di ossido di carbonio, in luogo di due.

La cementazione è un po' più profonda della precedente (mm. 1,7 in luogo di 1,6); e, ciò non ostante, anche qui non vi è traccia di zona ipereutectica. Dopo uno strato esterno perlitico, la concentrazione del carbonio diminuisce in modo continuo ed uniforme, fino a raggiungere — alla profondità di mm. 1,7 — il valore corrispondente all'acciajo originario.

X. — Cementazione di confronto, eseguita nelle condizioni che si verificano ordinariamente nella pratica. — Adoperammo come cemento del semplice carbone di legna, stacciato come sopra, ma non lavato nè calcinato: cementammo a 1000° durante quattro ore.

La zona cementata ottenuta in tal modo differisce profondamente da quelle ottenute nelle tre esperienze precedenti: essa infatti contiene uno strato esterno ipereutectico (di circa mm. 0,7

[1] L. c.

di spessore) con vene abbondanti di cementite; poi uno strato eutectico di circa mm. 0,6, seguito da un terzo strato nel quale la concentrazione del carbonio diminuisce rapidamente a mano a mano che si procede verso l'interno. - Ciò pone bene in evidenza l'efficacia dell'impiego delle condizioni sperimentali descritte per le tre esperienze precedenti, per evitare concentrazioni del carbonio troppo elevate negli strati esterni delle zone cementate.

E' poi certo — e ciò è noto da lungo tempo — che i risultati ottenuti in quest'ultima esperienza sono in parte dovuti alla presenza di una maggior proporzione di ceneri nel carbone adoperato.

Stabilita la funzione dell'ossido di carbonio accanto al carbonio solido, nel processo della cementazione, abbiamo voluto anche esaminare — *operando nelle identiche condizioni sperimentali* — come lo stesso carbonio solido agisca in assenza di qualsiasi gas, o in presenza di un gas diverso dall'ossido di carbonio.

Nella prima serie di esperienze (azione del carbonio sul ferro nel vuoto) incontrammo da prima alcune difficoltà sperimentali. — Per raggiungere il nostro scopo in modo sicuro, era infatti necessario che il carbone venisse prima calcinato per lungo tempo ad alta temperatura in un recipiente nel quale fosse fatto il vuoto più completo possibile: poichè soltanto in tal modo si possono eliminare tutti i gas occlusi nel carbone stesso. Soltanto dopo tale operazione il carbone doveva venir posto a contatto col ferro in un ambiente dal quale erano già stati estratti tutti i gas: e durante le operazioni necessarie per portare i due corpi a contatto era anche necessario mantenere i corpi stessi costantemente in ambienti privi di gas.

Tentammo da prima di raggiungere lo scopo calcinando a lungo a 1400° il carbone (preparato nel modo sopra indicato) nel bulbo di un tubo di porcellana verniciato dentro e fuori, di quelli usati per pirometri a gas, il cui tubo sottile congiungevamo per mezzo di un tubo di gomma a grosse pareti ad una buona pompa a mercurio. — Fatto il vuoto colla pompa, e protratta la calcinazione per parecchie ore, fino a che la pressione si mantenesse ad una frazione di millimetro di mercurio anche senza far funzionare la pompa (ciò che dimostrava la completa eliminazione dei gas occlusi nel carbone), chiudevamo il recipiente di porcellana strin-

gendo il tubo di gomma connessovi con una forte pinza a vite. Raffreddato il recipiente, connettevamo l'altro capo del tubo di gomma coll'estremità esterna di un tubo di vetro che attraversava il tappo superiore della solita canna di porcellana, funzionante da camera di cementazione, disposta verticalmente nel forno elettrico, e contenente (come nelle esperienze VII - X) i cilindretti d'acciaio da cementarsi, fissati al tubo del pirometro Le Chatelier. — Fatto il vuoto nella camera di cementazione, e scaldato il forno alla temperatura voluta, si capovolgeva il tubo a bulbo, e — aprendo la pinza a vite — si faceva cadere nella camera di cementazione il carbone contenutovi; il quale soltanto allora giungeva a contatto coi cilindretti di ferro.

Le esperienze eseguite in questo modo non ci diedero, però, risultati soddisfacenti sia per la difficoltà di mantenere chiusure perfette durante le varie manipolazioni, sia perchè l'aderenza del carbone col ferro non era sufficiente. — Omettiamo di riferire tali risultati, poichè operando in modo diverso — come or ora diremo — ottenemmo risultati assai migliori.

La disposizione sperimentale colla quale ottenemmo i migliori risultati è la seguente:

La solita canna di porcellana (A, fig. 1) fu disposta ancora verticalmente nel forno elettrico B, ma spostandola in modo che in questo non penetrasse che per la sua metà inferiore: in tale metà inferiore fu posto il carbone, lavato nel modo già prima indicato, e ridotto in polvere finissima [1]. —Il tubo di porcellana C contenente la saldatura del pirometro Le Chatelier penetrava — attraverso il tappo D — fino a circa metà della massa del carbone.

Attraverso al tappo superiore E penetrava — oltre al tubo di vetro M — un tubo di porcellana F, lungo 15 cm., attraversato da un capo all'altro da due grossi fili di rame, isolati e fissati nel tubo con mastice da isolatori colatovi dentro. — Gli estremi inferiori dei due fili, piegati ad uncino e sporgenti per circa due centimetri dal tubo di porcellana, erano congiunti con un fil di ferro sottile, al quale era sospeso un cilindro d'acciaio I, di 30 mm. di diametro, per 150 mm. di altezza. - Nel centro della base inferiore

[1] Le esperienze precedenti ci avevano dimostrato che il carbone in polvere grossolana non dà un contatto sufficiente col ferro.

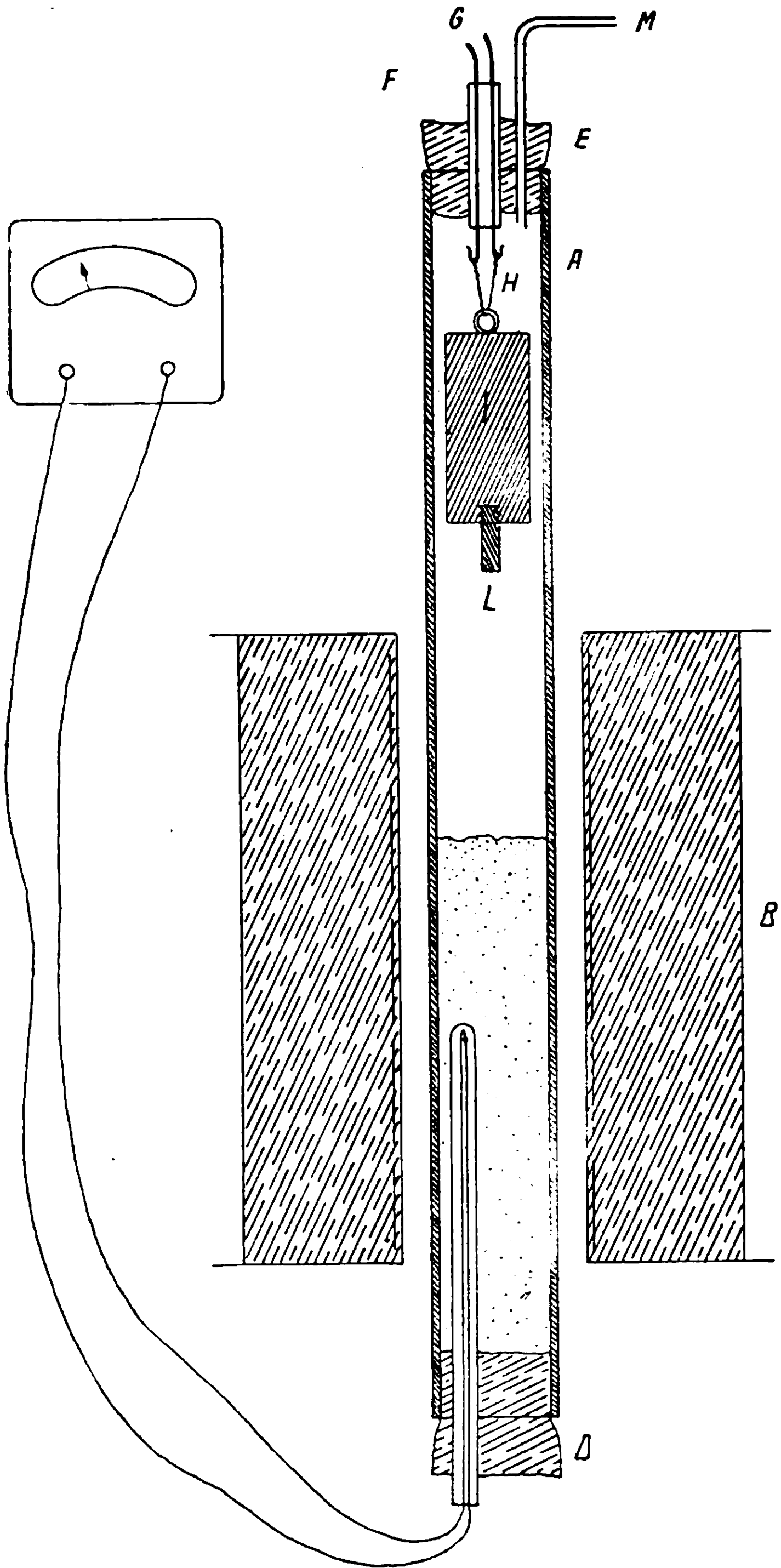



FIG. I.

di questo cilindro era praticato un foro filettato, nel quale si avvitava il cilindretto d'acciaio dolce L (di mm. 10 di diametro per 30 di altezza) la cui testa era parimenti filettata. -- La composizione dell'acciaio del cilindretto L era la seguente:

Carbonio.	0,09 %
Manganese	0,72 %
Silicio.	tr.
Zolfo	0,01 %
Fosforo	0,08 %

Scaldata a 1100° la metà inferiore della canna A, contenente l carbone, mentre i cilindri I ed L rimanevano nella parte superiore fredda dell'apparecchio, facemmo il vuoto mediante il tubo M, congiunto ad una pompa a mercurio, fino a ridurre in modo permanente la pressione dell'interno della camera di cementazione a meno di 0,5 mm. di mercurio. — Poi riempimmo l'apparecchio con azoto puro, e tornammo a fare il vuoto. — Ripetuta tre volte l'operazione — onde essere certi di aver eliminato le ultime tracce di ossigeno capace di formare ossido di carbonio — e mantenuto il vuoto a meno di 0,5 mm. di mercurio, congiungemmo per un momento, mediante conduttori, ciascuno dei capi esterni dei due fili di rame G con ciascuno dei due elettrodi del forno: la corrente che in tal modo passò nel filo di ferro sottile H bastò a fonderlo, e il sistema dei due cilindri I L cadde sullla polvere di carbone, la quale rimase compressa dalla base del cilindro I, mentre il cilindretto L vi si configgeva.

Mantenemmo poi la temperatura costante (a 1000) per tre ore e mezza, durante le quali per mantener sempre la pressione inferiore a 0,5 mm., bastò far funzionare molto lentamente la pompa, per estrarre le piccolissime quantità d'aria che a temperatura elevata penetrano attraverso la parete di porcellana. — Vedremo or ora che tali minime quantità di gas non giungono a far sentire alcuna influenza nel processo della cementazione. - Quanto, poi, all'esser esse dovute alla leggera permeabilità che la porcellana assume a temperatura molto alta e non ad imperfetta chiusura dei giunti dell'apparecchio, lo prova il fatto che — ad esperienza finita — la pressione interna non aumentò più affatto (dai 0,4 mm.) nelle dodici ore successive, durante le quali l'apparecchio — freddo — fu lasciato a sè senza far più funzionare la pompa.

Estratto dalla canna l'acciaio sottoposto alla cementazione, notammo che il carbone era rimasto aderente a tutta la superficie del cilindretto più piccolo — eccettuatone solo l'ultimo mezzo centimetro — ed alla base del grosso cilindro, formandovi una crosta friabile, dello spessore di mezzo centimetro: segno evidente di un contatto immediato.

Esaminata al microscopio la sezione corrispondente al punto nel quale il carbone non era rimasto aderente, non si potè constatare alcun aumento della proporzione della perlite verso l'orlo esterno: ciò che appare evidente nel fotogramma 7 (Tav. II).

Tagliato, invece, il campione in uno dei punti nei quali il carbone aveva aderito, ed esaminatolo nello stesso modo, constatammo una sensibile cementazione, quale appare nel fotogramma 8 (Tav. II). La zona — ipoeutectica — ma assai più ricca di perlite di quanto non lo sia l'acciaio originario prima dell'operazione (V. zone profonde nel fotogr. 8, e il fot. 7), è uniforme lungo tutto l'orlo esterno della sezione parzialmente riprodotta nel fotogramma 8, ed ha uno spessore di circa 0,15 mm.

Queste osservazioni confermano pienamente quanto ebbimo altra volta ad asserire: che anche il carbonio solido, scaldato sopra gli 800° in contatto col ferro, vi si scioglie — cementandolo — anche senza l' intervento di sostanze gassose. Infatti se la cementazione. osservata nella nostra ultima esperienza soltanto in quei punti nei quali il carbone solido era venuto a diretto contatto colla superficie del ferro, fosse dovuta all' intervento di piccole quantità di gas che l'azione della pompa a mercurio non fosse giunta ad eliminare, tale cementazione avrebbe dovuto prodursi anche nelle zone contigue: il non esser ciò avvenuto è prova che le piccolissime quantità di gas rimaste nel tubo non hanno esercitato alcuna azione sensibile, mentre una tale azione — caratterizzata dalla « localizzazione » alle zone di più intimo contatto col ferro — ha esercitato il carbonio solido, direttamente.

Anche in base a questi risultati siamo condotti dunque a ripetere quanto già dicemmo altra volta [1] a proposito delle lunghe discussioni alle quali ha dato luogo la questione se il processo della cementazione sia dovuto all'azione diretta del carbonio solido,

[1] V. Giolitti e Carnevali (l. c.).

ovvero se esso si compia soltanto mediante l'intervento di sostanze carburanti gassose. Dalle presenti esperienze e da quelle descritte altra volta risulta che, se bene realmente i cementi gassosi abbiano un'azione preponderante nel processo della cementazione, pure anche il carbonio solido, quando sia in intimo contatto col ferro β e col ferro γ, vi si scioglie, cementandoli. Ed è assai probabile che i risultati, apparentemente contrari a quest'ultima affermazione, ottenuti da alcuni sperimentatori (p. es. dal Guillet) siano dovuti alla mancanza di un contatto abbastanza intimo fra il ferro ed il carbone.

Lo stesso apparecchio descritto poco fa, adoperammo per stabilire l'andamento della cementazione eseguita con carbone solido ed azoto puro: vi aggiungemmo soltanto, attraverso al tappo inferiore D un secondo tubo di vetro, dal quale facemmo giungere l'azoto. — Il carbone era lo stesso adoperato nelle esperienze precedenti.

L'azoto puro (preparato dal nitrito ammonico) passava attraverso ad un apparecchio di essiccamento e ad un tubo di vetro lungo cm. 40, contenente rame metallico scaldato al rosso (per eliminare del tutto l'ossigeno) prima di giungere nella camera di cementazione.

L'apparecchio di cementazione fu da prima vuotato d'aria e riempito poi d'azoto, ripetendo più volte la stessa operazione: infine, fattovi ancora il vuoto, lo portammo a 1000°, mantenendovi per circa un'ora la minima pressione (circa 0,4 mm. di mercurio), onde assicurarci di aver eliminato praticamente tutti i gas contenuti nella canna ed occlusi dal carbone. Allora riempimmo l'apparecchio d'azoto, ed unimmo il tubo di uscita M — prima comunicante colla pompa — con una valvola a mercurio, atta ad impedire che, per una diminuzione di volume del gas dovuta ad un raffreddamento accidentale, potesse entrare dell'aria nell'apparecchio. Ciò fatto, lasciammo cadere i due cilindri d'acciaio sulla massa del carbone, e cominciammo a far circolare l'azoto nell'apparecchio. — La temperatura fu mantenuta costante a 1000° per 4 ore, durante le quali passarono 2.5 litri di azoto.

Ottenemmo in tal modo una zona cementata, la quale — come appare dal fotogramma 9 (Tav. II) — è del tutto simile a quelle che

si ottengono cementando con ossido di carbonio puro a 1000° [1]: essa è infatti costituita da un solo strato ipoeutectico profondo mm. 1,8, nel quale la concentrazione del carbonio non supera — nemmeno all'orlo esterno — il valore del 0,3 %; diminuendo poi lentamente ed in modo continuo, a mano a mano che si procede verso l'interno, fino a raggiungere (oltre la profondità di mm. 1,8) il valore che aveva nell'acciaio originario. — Il fotogramma 10 (Tav. II) rappresenta il centro della sezione esaminata.

I risultati di questa esperienza non confermano quelli ottenuti da altri sperimentatori (p. es. dal Guillet): dimostrando, invece, che la carburazione che si ottiene facendo agire sul ferro, ad alta temperatura, l'azoto in presenza di carbonio solido, deve essere dovuta ad una reazione analoga a quella sulla quale si fonda la cementazione per mezzo dell'ossido di carbonio. Ed in particolare, deve anche qui raggiungersi (come abbiamo dimostrato avvenire (l. c.) per l'ossido di carbonio) uno stato di equilibrio, definito — oltre che dalle pressioni parziali dei vari gas nell'atmosfera carburante che si forma per le suddette reazioni — anche dalla concentrazione del carbonio nel ferro γ della zona cementata. Su questo argomento abbiamo in corso ulteriori ricerche più precise.

Le osservazioni che abbiamo potuto fare in base alle esperienze precedenti, e delle quali abbiamo ora reso conto, hanno una notevole importanza pratica, giacchè dimostrano l'esistenza di cementi ad azione moderata e « graduabile » a volontà dell'operatore, capaci di far penetrare il carbonio ad una notevole profondità nella massa dell'acciaio, pur senza che esso raggiunga negli strati esterni una concentrazione troppo elevata, la quale può esser causa di gravi inconvenienti, e sopra tutto di fragilità.

Questi nuovi risultati rappresentano dunque un altro passo innanzi nella serie di ricerche che da qualche tempo abbiamo iniziate [2], per ottenere zone cementate nelle quali il carbonio abbia una determinata « distribuzione ». Dell'importanza di questo problema — che in parecchi casi abbiamo già potuto risolvere (V. i lavori citati sopra) — abbiamo già dato le prove, sopra tutto

[1] Giolitti e Carnevali (l. c.).

[2] V. Gazz. chim. ital., vol. XXXVIII (1908) e vol. XXXIX (1909); Rend. della Soc. chim. di Roma, 1908.

in quella parte delle nostre ricerche, la quale ci ha condotti a stabilire le cause dei fenomeni di sfaldatura che si manifestano nelle zone cementate, e ad indicare i metodi per evitarli: ma la possibilità di far variare a piacere — entro certi limiti — la distribuzione del carbonio nelle zone cementate ha sopra tutto una grande importanza nella cementazione degli acciai speciali: anche pel fatto che in questi sono spesso assai più forti — e talora non continue — le variazioni che le proprietà meccaniche subiscono col variare della concentrazione del carbonio.

Anche in quest'ultimo campo abbiamo in corso ricerche sperimentali, in parte già assai avanzate.

Avevamo già finito di scrivere quanto precede, allorchè leggemmo un lavoro pubblicato da G. Charpy nel fascicolo dello scorso maggio della « Revue de Métallurgie ».

Del contenuto di tale lavoro dovremo occuparci fra breve estesamente, quando pubblicheremo una prima parte delle ricerche già compiute, sulla cementazione degli acciai speciali mediante l'ossido di carbonio: ricerche incominciate da oltre un anno, secondo uno di noi aveva annunciato esplicitamente in un precedente lavoro (v. Giolitti e Carnevali, l. c.).

Per ora ci limitiamo a fare, in proposito, alcune brevi osservazioni.

1) Lo Charpy non pare abbia avuto conoscenza delle ricerche sulla cementazione dell'acciaio, pubblicate da uno di noi — in collaborazione col D.r Carnevali — nel fascicolo del mese di settembre dello scorso anno della Gazzetta chimica italiana. Infatti, tanto dal primo capitolo del suo lavoro or ora citato (nel quale egli fa una interessante rassegna storica della questione), quanto dal secondo (nel quale non fa che ripetere le esperienze ch'egli aveva già pubblicate nel 1903 nei « Comptes Rendus de l'Académie des sciences ») e dalle prime righe del riassunto (nelle quali è contenuta l'affermazione — data come nuova — che l'ossido di carbonio può cementare il ferro), bisogna dedurre ch'egli, fino allo scorso aprile, non avesse letto la nostra memoria sopra indicata, nella quale avevamo già ben definita e studiata in tutti i suoi particolari l'azione cementante dell'ossido di carbonio sul ferro: determinando — sia mediante l'esame microscopico delle zone cemen-

tate, sia mediante l'analisi dei loro strati successivi — la speciale « distribuzione » della concentrazione del carbonio nelle zone stesse, quali possono ottenersi mediante l'uso dell'ossido di carbonio, in opportune condizioni di temperatura, di pressione, ... ecc.

2) Da quanto è contenuto nel III capitolo della sua pubblicazione — riguardante l'azione dell'ossido di carbonio sul cromo, il manganese ed il nichelio — bisogna pure dedurre che lo Charpy non abbia avuto conoscenza dell'interessantissima serie di lavori pubblicati negli ultimi anni dallo Schenck, sopra tutto nella « Zeitschrift für Elektrochemie » e nei « Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft ». Infatti le poche osservazioni isolate riferite dallo Charpy, non sono se non la ripetizione di alcune delle numerosissime esperienze che lo Schenck ha eseguite e coordinate in un unico complesso, dandone la spiegazione completa e rigorosa in base alla teoria degli equilibri chimici.

Quanto alle esperienze sugli acciai speciali, descritte dallo Charpy in questo capitolo, ricordiamo qui che — nella pubblicazione già più volte citata — uno di noi aveva (da oltre un anno) annunciato di avere intrapreso esperienze nell'identico senso. Oggi tali ricerche sono quasi compiute, e ne saranno pubblicati fra breve i risultati, assai più completi di quelli contenuti nel lavoro dello Charpy.

3) Appare strana l'affermazione contenuta nella nota posta in fine al lavoro dello Charpy, nella quale l'autore afferma di aver già studiato fino dal 1903 le « particularités qu'il est possible « de réaliser dans la cémentation par l'oxyde de carbone, notam- « ment en ce qui concerne la *distribution* du carbone dans les « pièces cementées ». Infatti non si vede come lo Charpy abbia potuto studiare la « *distribuzione* del carbonio negli oggetti cementati », quando nelle sue esperienze del 1903 egli adoperò il ferro, che sottoponeva alla cementazione, sotto forma di fili sottili, di 0,5 mm. di diametro, ovvero sotto forma di limatura.

Ma, come abbiamo già detto sopra, ritorneremo prossimamente su tutto ciò.

Sulla velocità d'ossidazione elettrolitica di alcuni acidi organici.

Nota di F. AGENO e G. DONINI.

(Giunta il 17 agosto 1909).

La velocità di reazione dei processi elettrochimici, per lo più in processi di riduzione, è stata oggetto di molte ricerche. Goldschmidt [1] studiò la dipendenza tra velocità di reazione e concentrazione nella riduzione del nitrobenzolo e trovò una velocità di riduzione proporzionale alla potenza $^2/_3$ della concentrazione.

$$I_m = kC^{2/3}.$$

$C^{2/3}$ indica la concentrazione di una sezione, quindi la reazione si compie in immediato contatto alla superficie degli elettrodi. Siegrist [2] studiò la velocità di deposizione elettrolitica del rame dalle sue soluzioni in presenza di acido solforico e i suoi risultati si possono riassumere come segue: la separazione elettrolitica del rame dalle sue soluzioni decorre con una velocità espressa dalla formula $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$. Per soluzioni talmente concentrate che la separazione avviene seguendo la legge di Faraday, $n = o$ e la formula diviene l'espressione della legge di Faraday $\frac{dx}{dt} = k$.

Quando comincia colla diluzione della soluzione a separarsi anche idrogeno, n prende mano mano tutti i valori fra o e 1 finchè per una determinata diluizione, la reazione rimane in tutto il suo decorso monomolecolare e si esprime mediante l'equazione $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$. Haber [3] per intensità di correnti al disotto di quelle necessarie allo sviluppo d'idrogeno fu condotto ad ammettere la velocità di riduzione semplicemente proporzionale alla concentrazione del corpo da ridursi, e dedusse teoricamente [4] la se-

(1) Zeit. f. Elekt., 7, 263, (1900).
(2) Zeit. anorg. Chem., *26*, 273.
(3) Zeit. f. phys. Chem., *32*, 193.
(4) Zeit. f. phys. Chem., *47*, 263.

guente relazione fra potenziale, intensità di corrente e concentrazione $E = 0,0436 \log \frac{I}{C} - K$.

Akerberg (1) rivolse la sua attenzione al processo di ossidazione elettrolitica, studiando la decomposizione dell'acido ossalico in soluzione solforica con anodo di platino platinato. Finchè la concentrazione dell'acido ossalico è forte la decomposizione avviene secondo la legge di Faraday cioè senza sviluppo di ossigeno. Raggiunta una certa diluizione, comincia lo sviluppo di ossigeno, e la reazione decorre monomolecolare, indipendentemente dall'intensità di corrente, e fra le due fasi della reazione v'è un punto abbastanza netto di passaggio. La decomposizione dell'acido ossalico nella seconda fase della reazione procede, mano mano che dall'elettrolita nuovo acido ossalico arriva a contatto della superficie degli elettrodi, cioè, in accordo colla teoria di Nernst e Brunner (2) la velocità di ossidazione dipende dalla velocità di diffusione del depolarizzatore nello strato in immediato contatto con la superficie dell'elettrodo. La condizione necessaria perchè la velocità di reazione sia determinata dalla velocità con la quale il componente movibile giunge alla superficie di separazione delle due fasi, l'elettrodo e l'elettrolita. è lo stabilirsi momentaneo dell'equilibrio alla superficie di contatto delle due fasi. Ora tale condizione nei processi di riduzione e specialmente di ossidazione elettrolitica, sopratutto quando la reazione di riduzione o di ossidazione decorra in più fasi, può non essere completamente riempiuta. Inoltre, quando la condizione suddetta fosse verificata la velocità di reazione non dovrebbe essere affatto influenzata dalla natura del materiale degli elettrodi contrariamente a quel che succede in parecchi casi.

Già nelle esperienze di Akerberg la costante di velocità k è indipendente dalla densità di corrente e questo collegato col fatto che nell'elettrolisi con elettrodi di platino liscio, l'acido ossalico si decompone in quantità minime conduce a ritenere che il fenomeno di ossidazione sia di natura secondaria cioè un'azione puramente chimica dell'ossigeno svolto elettroliticamente. del quale la

(1) Müller e Friedberger, Ber. d. d. chem. Gesell., *35*, 1, 1655, 1902; Müller Zeit f. Elekt., *10*, 61, 1904.

(2) Müller Zeit. f. Elekt., *11*, 863, 1905.

concentrazione, finchè l'intensità di corrente è costante. va considerata costante, mentre l'anodo di platino platinato agirebbe come catalizzatore.

Il materiale degli elettrodi può agire favorevolmente in vari modi nei processi di ossidazione elettrolitica. o diminuendo la resistenza di reazione o aumentando il potenziale o facendo l'una cosa e l'altra. L'influenza puramente catalitica si deve manifestare evidentemente con una diminuzione della resistenza di reazione e non in un innalzamento del potenziale.

Come esempi tipici van citati l'ossidazione dell'acido iodico in periodico, e dei sali di cromo ad acido cromico in presenza di elettrodi a perossido di piombo. In ambedue i casi il potenziale all'elettrodo è più basso di quello di un elettrodo di platino immerso nella stessa soluzione e il rendimento straordinariamente superiore. Così pure nell'ossidazione degli alcoli alifatici in acido solforico diluito. Elbs e Brunner [1] hanno osservato un'azione favorevole del perossido di piombo, e in tutti i casi più studiati si è dimostrato che tale azione è dovuta ad un'abbassamento del potenziale anodico in seguito all'azione catalitica dell'elettrodo.

La velocità di reazione adunque può anche venir determinata oltre che dalla natura della sostanza che agisce da depolarizzatore, anche dall'influenza specifica del materiale degli elettrodi, e non si può escludere a priori, che variando quest'ultimo non vari per la stessa sostanza il decorso della reazione nel tempo.

Nel caso infatti, che il processo elettrolitico si debba interpretare, come decorrente in due fasi, la prima, la scarica degli ioni all'elettrodo con velocità grandissima, la seconda, la reazione chimica degli ioni scaricati col depolarizzatore. la velocità della quale può essere misurabile e del tutto specifica. nella costante di velocità di reazione si deve esplicare l'influenza specifica degli ioni, e del materiale degli elettrodi, specialmente quando a quest'ultimo si possa ascrivere un'azione catalitica. Müller nell'ossidazione dei sali di cromo ad acido cromico considera l'azione del perossido di piombo come catalitica, primo perchè il potenziale all'elettrodo non viene innalzato ma è piuttosto inferiore a quello di un elettrodo di platino. in secondo luogo perchè l'ossidazione dei sali di

(1) Zeit. f. Elekt., *6*, 604, 1090.

cromo col perossido di piombo si compie spontaneamente a temperatura ordinaria per via chimica.

Un caso analogo, assai più semplice e più adatto quindi per studiarne la velocità di reazione, si ha nella ossidazione elettrolitica dell'acido ossalico con elettrodi a perossido quali quelli a perossido di piombo, di manganese, di nichel, di cobalto.

L'ossidazione dell'acido ossalico con perossido di piombo o di manganese, decorre anche spontaneamente per via chimica, a temperatura ordinaria o a bagnomaria. Ci parve quindi interessante ricercare se anche in queste condizioni la velocità di reazione possa interpretarsi come una velocità di diffusione, e risulti quindi proporzionale alla concentrazione del deporalizzatore in soluzione, ovvero per l'azione specifica dell'elettrodo la reazione avvenga solo alla superficie dell'elettrodo con velocità misurabile e si abbia un decorso analogo a quello trovato da Goldschmidt per la riduzione del nitrobenzolo. Oltre l'ossidazione dell'acido ossalico è stato studiato da noi anche il comportamento degli omologhi immediatamente superiori, malonico e succinico, essendo prevedibile in questi casi un'ossidazione graduale della molecola, e quindi un decorso della reazione diverso dal logaritmico.

Ossidazione dell'acido ossalico.

La disposizione sperimentale era analoga a quella adoperata da Åkerberg; l'elettrolisi era fatta in un becher di vetro sottilissimo della capacità di circa 700 cc. immerso in un termostato.

Il catodo era formato da una lamina di platino liscio, circondato da una piccola campana di vetro aperta alle due estremità per permettere all'idrogeno sviluppato di liberarsi senza giungere all'anodo. La concentrazione della soluzione era mantenuta uguale in tutto l'elettrolito mediante un agitatore Witt. Ad intervalli di tempo uguali si prelevava un dato numero di cc. e si titolava con permanganato l'acido ossalico presente. Dopo di che si aggiungeva una quantità di liquido uguale a quello prelevato e con lo stesso titolo. Le soluzioni adoperate erano sempre normali per acido solforico.

Elettrolisi con anodo a PO_2.
Temp. 25° (± 0,1).

I. Superficie dell'elettrodo 10 cq. Intensità 1 Ampère $D_A = 0,1$ Titolo del permanganato 1 cc. = 0,00161. Soluzione 500 cc. Norm. 0,305.

Tempo minuti	cc. $KMnO_4$ su 10 cc.	X	$a-x$	K	K_1
0	59,9	0	76,21	0,00530	0,0220
30	51,1	11,18	65,03	0,00545	0,0219
60	43,2	21,24	54,97	0,00585	0,0228
90	35,3	31,29	44,92	0,00622	0,0236
120	28,4	40,07	36,14	0,0J668	0,0246
150	22,0	48,21	28,0	0,00723	0,0248
180	16,3	55,47	20,74	0,00717	0,0239
210	13,3	59,26	16,95	0,00737	0,0236
240	10,2	63,23	12,98		

II. Superficie elettrodo 20 cq. Intensità 1 Ampère $D_A = 0,05$. Titolo del permanganato 1 cc. = 0,00161. Soluzione 500 cc. Norm. 0,0867.

Tempo minuti	cc. $KMnO_4$ su 20 cc.	X	$a-x$	K	K_1
0	38,0	0	24,18	0,00536	0,0144
15	35,8	1,40	22,78	0,00716	0,0180
30	31,3	4,26	19,92	0,00823	0,0212
45	26,8	7,13	17,05	0,00908	0,0232
60	22,5	9,86	14,32	0,00924	0,0222
75	19,4	11,83	12,35	0,00972	0,0234
90	16,5	13,68	10,50	0,00984	0,0253
105	13,8	15,40	8,78	0,00991	0,0233
120	11,8	16,67	7,51	0,00996	0,0229
135	1,01	17,75	6,43		0,0219
150	8,7	18,65	5,53		

III. Superficie dell'elettrodo 20 cq. Intensità 1 Ampère $D_A = 0,05$. Titolo permanganato 0,00322. Soluzione 500 cc.

Tempo minuti	cc. $KMnO_4$ su 20 cc.	X	$a-x$	K	K_1
0	19,0	0	24,16	0,00789	0,0220
25	15,6	4,32	19,84	0,00914	0,0246
50	12,0	8,90	15,26	0,00952	0,0244
75	9,3	12,33	11,83	0,00103	0,0250
100	6,8	15,51	8,65	0,00107	0,0249
125	5,0	17,80	6,36		

IV. Superficie dell'elettrodo 12 cq. Intensità 1 Ampere $D_A = 0,08$. $KMnO_4$, 0,003008. Soluzione 500 cc.

Tempo minuti	cc. $KMnO_4$ su 10 cc.	X	$a - x$	K	K_1
0	24,6	0	58,49	0,00507	0,0273
15	22,8	4,28	54,21	0,00512	0,0289
30	21,1	8,32	50,17	0,00483	0,0245
45	19,7	11,65	46 84	0,00502	0,0220
60	18,2	15,22	43,27	0 00501	0,0219
75	16,9	18,31	40,18	0,00535	0,0221
90	15,2	22,35	36,14	0,00530	0,0213
105	14,1	24,97	33,52	0,00740	0,0208
120	13,0	27,58	30,91		

Nelle tabelle su riportate X e $a - x$ indicano il numero di millimolecole rispettivamente ossidate, o rimanenti ancora in soluzione; $K = \frac{3032,}{t} lg \frac{a}{a - x}$ è la costante delle reazioni molecolari:

$$K_1 = \frac{3}{t} \left(\sqrt[3]{a} - \sqrt[3]{a - x} \right)$$

è la costante della formula di Goldschmidt. Si scorge subito che i valori di K vanno sempre regolarmente crescendo, mentre i valori di K_1 sono abbastanza costanti. La velocità di reazione è proporzionale dunque alla potenza $^2/_3$ della concentrazione; questa esprime la concentrazione in una sezione e la reazione avviene perciò alla superficie dell'elettrodo.

Con un elettrodo a PbO_2 la reazione sin dai primi istanti appare come un'ossidazione dovuta all'ossigeno svolto, sotto l'azione catalitica dell'elettrodo; infatti non si nota mai come nelle esperienze di Acherberg, un decorso quale vorrebbe la legge di Faraday, nè un punto di passaggio, fra le due fasi della reazione. Questo è un accordo completo col fatto già citato che l'ossidazione dell'acido ossalico col perossido di piombo avviene già spontaneamente per via chimica a temperatura ordinaria. Anche il decorso del potenziale dell'elettrodo come vedremo] è in accordo con questo modo di vedere. La costante di velocità non appare completamente indipendente dall'intensità di correnti come si vede dalla tabella seguente:

Superficie dell'elettrodo 20 cq. Intensità 2 ampère $D_A = 0,01$.
Titolo del perm. 0,00161. Soluzione 500 cc. Norm. 0,0867.

T.	$KMnO_4$ su 20 cc.	X	$a - x$	K	K_1
0	38,0	0	24,18	0,0102	0,0283
15	32,6	3,44	20,74	0,0116	0,0318
30	26,8	7,13	17,05	0.0121	0,0320
45	22,	10,18	14,00	0,0131	0,0341
60	17,3	13,16	11,02	0.0136	0,0334
75	13,7	15,46	8,72	0,0138	0,0330
90	10,8	17,31	6,87	0,0154	0,0345
105	7,5	19.41	4,77	0,0175	0,0334
120	4,2	21,51	2,67		

L'aumento di temperatura favorisce la velocità di reazione.
Intensità 1 Ampère $D_A = 0,02$. Soluzione 600 cc. Temp. 31°.6.
Titolo permanganato.

T.	$KMnN_4$ su 15 cc.	X	$a - x$	K	K_1
0	30,6	0	30,41	0,0095	0,0285
40	20,9	9,64	20.77	0,0107	0,0301
60	16,1	14,41	16,	0,0116	0,0312
80	12,1	18.38	12,03	0,0125	0,0320
100	8,7	21,76	8.65	0,0135	0,0327
120	6.	24,45	5,96	0,0147	0,0310
140	3.9	26,53	3,88	0,0154	0,0328
160	2,6	27,83	2,58		

Intensità 1 Ampère $N_A = 0,02$. Soluzione 600 cc. Tempo 31,8
$KMnO_4$ 0,001575.

T.	$KMnO_4$ sT 25 cc.	X	$a - x$	K	K_1
0	26,1	0	15,60	0,0116	0,0278
20	20.7	3,23	12,37	0,0135	0,0308
40	15,2	6,52	9,08	0.0158	0,0343
60	10,1	9,56	6,04	0,0166	0.0335
80	6.9	11,48	4,12	0,0174	0,0323
400	14,6	12,86	2,71	0,0181	0,0329
120	2,95	13,84	1,76		

Nelle medesime condizioni delle esperienze IV e V furono fatte due misure di potenziale anodico, mediante un elettrodo decinormale a calomelano. Nei valori ottenuti è compresa una parte della tensione della cellula $ir = e$ giacchè le misure furono fatte durante il passaggio della corrente. Ma la tensione della cellula è costante e quel che interessava era soltanto notare il decorso del potenziale all'anodo.

Tempo	Volts IV	Volts V
15	1,366	1,468
30	1,375	1,478
45	1,386	1,500
60	1,402	1,510
75	1.405	1,529
90	1,407	1,529
105	1,407	1,529
120	1,407	1,529

Il potenziale all'anodo, dopo brevissimo tempo rimane costante e non presenta affatto quel punto d'inflessione che si nota nelle esperienze d'Akerberg quando comincia la fase monomolecolare della reazione. I valori più bassi che si hanno in principio debbono ascriversi evidentemente all'azione iniziale del depolarizzatore sull'elettrodo.

Risaturandosi questo di ossigeno il potenziale diviene costante.

Nelle elettrolisi sin qui eseguite si può riguardare l'acido ossalico come praticamente indissociato essendo sempre le soluzioni normali per acido solforico.

Parve interessante ricercare se agli ioni dell'acido ossalico spettasse una velocità d'ossidazione differente, e si scelse come elettrolita l'ossalato acido di sodio.

Soluzione elettrolitica $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COONa \end{matrix}$ 500 cc.

Superfice dell'elettrodo 20 cq. Intensità $^1/_2$ Ampère.

Titolo del permanganato 1 cc. = 0,0032.

Tempo	$KMnO_4$ su 10 cc.	$a-x$	K_1
0	19,6	49.58	0,0114
15	18,7	47,3	0,0124
30	17,7	44,77	0,0128
45	16,7	42,15	0,0131
60	15,7	39,71	0,0110
75	15,5	39,2	0,0111
90	14,7	37,12	0,0124
105	13,7	34,65	0,0117
120	13,	32,88	0.0126
135	11,8	29.85	0,0125
150	11,2	28.33	0.0125
165	10,5	26,66	0,0129
180	9,6	24,38	0,0132
195	9,6	21,75	0,0148
210	7,6	19.23	
225	6,6	16,69	

Dalla costante di velocità assai più bassa, appare verosimile che siano l'acido indissociato e lo ione HC_2O_4 quelli che vengano di preferenza ossidati, e si conferma sempre di più l'ipotesi che l'ossidazione sia fenomeno secondario di natura chimica, che avvenga per l'influenza catalitica specifica dell'elettrodo.

Elettrolisi con anodo a MnO_2.

I. Superficie dell'elettrodo 20 cq. Soluzione elettrolitica 500 cc. Intensità $^1/_2$ Ampère. Titolo del permanganato 1 cc. = 0,00161.

Tempo	$KMnO_4$ 20 cc.	*a-x*	K	K_1
0	38	24,18	0,00723	0,0205
30	30,5	19,41	0,00801	0,0214
60	23,0	14,95	0,00874	0,0222
90	17,3	11,01	0,00920	0,0222
120	12,6	8,02	0,0101	0,0230
150	8,3	5,28		
180	5,1	3,24	0,0111	0,0235

II. Elettrodo a MnO_2 12 cq. Intensità 2 Ampère.

$KMnO_4$ 1 cc. = 0.003008. Soluzione 300 cc.

Tempo	$KMnO_4$ 20 cc.	*a-x*	K_1
0	25,2	29,96	0,0202
15	22,8	27.11	0,0163
30	21,4	25,44	0,0216
45	18,1	21,52	0,0202
60	16,6	19,73	0,0198
75	14.5	17,24	0,0194
90	13,3	14,27	0,0209
105	12	15,81	0,0196
120	10,5	12,48	0,0101
135	9,5	11,5	

Decorso del potenziale all'elettrodo.

Il potenziale all'elettrodo è stato misurato nello stesso modo che per l'elettrodo a PbO_2; in condizioni analoghe alla I elettrolisi.

Tempo	Volts	Tempo	Volts
15	1,651	105	1.652
30	1,586	120	1,668
45	1.612	150	1,717
60	1,621	180	1,750
75	1,635	195	1,750
90	1,640	210	1,750

Tanto per la velocità di ossidazione quanto per il potenziale il decorso è perfettamente analogo a quello trovato per PbO_2 e valgono quindi le stesse considerazioni.

Interessante è il fatto che in soluzione alcalina per soda con elettrodi a perossido di nichel e di cobalto non si ha ossidazione alcuna di acido ossalico in accordo questo all'idea già espressa che l'ossidazione si compia essenzialmente sull'acido indissociato o sullo ione HC_2O_4' mentre lo ione C_2O_4'' rimane inattaccato dall'ossigeno che si svolge elettroliticamente.

Ossidazione dell'acido malonico e succinico.

Gli acidi liberi, in condizioni analoghe a quelle adoperate per per l'acido ossalico non sono affatto alterati dall'ossigeno anodico sia con elettrodo di platino platinato, che di biossido di piombo o di manganese, qaesto in accordo con i valori per i potenziali di scarica, determinati col metodo solito di Nernst e Glaser;

Acido ossalico 0,95.

Acido malonico 1,17.

Acido succinico 1,19.

I sali alcalini degli stessi acidi vengono invece ossidati (1). Con elettrodi a perossido di piombo, per l'acido malonico i prodotti gassosi dell'elettrolisi sono anidride carbonica, ossido di carbonio, ossigeno; per l'acido succinico si ottiene inoltre etilene.

Come elettroliti furono scelti i sali potassici neutri di due acidi. Il dosamento dei due acidi fu fatto precipitandoli dalla soluzione come sali di bario, dopo aver scacciato l'anidride carbonica. La soluzione era rinnovata ogni titolazione.

COOK
|
Elettrolita CH_2 200 cc. Elettrodo a PbO_2. Intensità 1 Ampère.
|
COOK

Tempo	a-x	K	K_1
0	4,671	0,0026	0,0043
60	3,993	0,0034	0.0082
120	2,428	0,0053	0,0075
180	1,812	0,0061	0·0031
240	1.038	0,0065	0,0081
300	0,038		

(1) Petersen, Zeit. f. phys. chem., *33*, 700, (1900).

Elettrolita $\begin{array}{l} CH_2 - COOK \\ | \\ CH_2 - COOK \end{array}$ Elettrodo a PbO_2.4cq . Intensità 1 Ampère.

Tempo	*a-x*	K	K_1
0	4,46	0,0023	0.0037
60	3,89	0,0039	0.0060
120	2,77	0,0050	0.0071
180	1,82	0,0062	0,0081
240	0 99		

Da queste due elettrolisi scelte fra molte altre fatte e che manifestano lo stesso andamento, si scorge subito che nessuna delle due formolo soddisfa, specialmente per l'acido succinico. In ambedue i casi infatti secondo Petersen (loc. cit.) parecchie reazioni si possono compiere contemporaneamente all'elettrodo.

Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa, Agosto 1909.

Il cicloesano come solvente crioscopico. (Comportamento della piperidina sciolta in cicloesano).

Nota III di L. MASCARELLI e A. COSTANTINO.

(Giunta il 18 agosto 1909).

Sotto questo titolo uno di noi ebbe già a pubblicare altre due Note [1]. Nella prima si ammetteva, che il separarsi di parte del corpo sciolto assieme al solvente nell' atto in cui questo gelava, fosse la causa dei valori anormalmente elevati del peso molecolare trovati col metodo crioscopico per alcune sostanze allora sperimentate. Questo era stato ammesso senza darne la dimostrazione, ma semplicemente osservando, che tutte le sostanze usate mostravano una certa analogia di costituzione col solvente (cicloesano): analogia che, come si sa, produce nella maggior parte dei casi la formazione di soluzione solida tra corpo sciolto e solvente [2].

[1] Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei *16*, I, 942 (1907); id. id. *17*, II, 494 (1908).

[2] Riguardo alle osservazioni fatte dal Prof. Paternò alla mia prima Nota « Il cicloesano come solvente crioscopico » mi rimetto a quanto in proposito ha fatto notare il Prof. Bruni nella sua risposta: « Su alcune applicazioni

A conferma di questo possiamo ancora addurre l'osservazione, che già appare dalle ricerche prima d'ora pubblicate da uno di noi e che ora possiamo richiamare in modo particolare, cioè che l'esano: $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$, dà valori normali nell'abbassamento del punto di congelamento del cicloesano. Difatti calcolando i pesi molecolari dell'esano normale coi dati delle determinazioni 24, 25, 26, 27 già pubblicati in questo periodico [1] si trovano i valori: 80, 81, 85, 84; teorico 86.

Tuttavia le ulteriori conoscenze, che si ebbero riguardo al cicloesano colla pubblicazione della seconda Nota [2], in cui si studiava il comportamento crioscopico di sostanze appartenenti a varie classi (derivati alogenati, alcoli, ossime, fenoli, chetoni, acidi carbossilici, amidi e anilidi, nitroderivati, ecc.) avendo messo in luce, che moltissime di queste classi dànno valori pel peso molecolare superiore al teorico, potevano far sorgere il dubbio che non tutte le anomalie, rilevate nella I Nota, fossero da ascriversi alla formazione di soluzione solida all'atto del congelamento.

In tal caso volendo dimostrare, che l'anomalia in parola dipende realmente da tale fenomeno non rimaneva che analizzare la fase solida, che per prima si separa nel congelamento e osservare se è costituita da solvente puro o no. A ciò serve, come è noto da chi si occupa di questi argomenti, il metodo proposto da van Bijlert [3].

Scopo delle ricerche in corso, di cui pubblichiamo qui alcuni risultati, è quindi quello di dimostrare, che la causa della forte anomalia crioscopica risiede veramente nella formazione di soluzione solida fra solvente e corpo sciolto.

Un semplice esame del quadro delle sostanze studiate nella I Nota mostra che il metodo di van Bijlert non è applicabile in tutti quei casi e questo perchè esso richiede che, se non tutte due

---

della crioscopia, risposta al Prof. E. Paternò », Padova 1909, pag. 18. E questo tanto più perchè a me pare che le sopracitate osservazioni riguardino solo la forma con cui vennero dati i risultati, non già questi ultimi. Del resto le misure pubblicate nella precedente Nota confermano pienamente le supposizioni fatte fin dalla mia prima Nota sullo stesso argomento.

L. MASCARELLI.

(1) Gazz. chim. ital., *37*, II, 527 (1907).

(2) Mascarelli, Rendic. R. Acc. Lincei, *17*, II, 494 (1908).

(3) Zeit. f. phys. Ch., *8*, 343

le sostanze usate (solvente e corpo sciolto), almeno una delle due sia dosabile esattamente con qualche processo.

Si sa difatti che non si conoscono metodi di dosamento esatti pel cicloesano, benzolo, anilina, piridina, cicloesanolo, pirrolo, specie quando queste sostanze si trovano mescolate con altre (cicloesano). Rimaneva quindi da applicarsi il procedimento di van Bijlert nel caso del fenolo, piperidina, pirrolidina, cicloesanone, tiofene.

Per tutte queste sostanze (eccetto il cicloesanone e la pirrolidina) il procedimento di van Bijlert era già stato applicato, quando esse venivano sciolte in benzolo ([1]), sì che poteva credersi che gli stessi metodi potessero servire nel caso in cui il solvente fosse cicloesano. Però la poca solubilità, che mostrano in generale le varie sostanze nel cicloesano alla sua temperatura di solidificazione ed il comportamento crioscopico anomalo di gran parte di esse, rese difficile la scelta della terza sostanza, che nel metodo di van Bijlert deve servire da indice.

Qui per incominciare riporteremo i risultati delle esperienze fatte con cicloesano e piperidina, quelli avuti con cicloesano e cicloesanone saranno discussi in una prossima Nota, mostrando essi interesse speciale.

Facciamo ancora osservare, che i risultati ottenuti (seguendo lo stesso metodo di analisi che verrà ora descritto), nel caso del cicloesano e pirrolidina, tornano in appoggio della formazione di soluzione solida per le due sostanze.

Comportamento crioscopico della piperidina sciolta in cicloesano.

Giudicammo anzitutto vantaggioso ripetere in cicloesano le determinazioni del peso molecolare di un nuovo campione di piperidina « Kahlbaum »: venne bollita per lunghissimo tempo su ossido di bario e poi ridistillata frazionatamente in corrente di idrogeno secco raccogliendo la porzione bollente esattamente a 106° e 759 mm. Le determinazioni fatte, come si vede dalla tavola qui unita, confermano i valori già avuti fin dalla I Nota, anzi i pesi molecolari ora ottenuti sono alquanto superiori a quelli già pubblicati.

([1]) Garelli, Gazz. chim. ital., *26*, II, 107, (1896); Bruni, Gazz. chim. ital., *28*, I, 249 (1898); id. id., I, 259 (1898); Beckmann, Zeit. f. phys. Ch., *22*, 609 (1897).

Tutte queste misure e quelle che verranno descritte poi si fecero in corrente d'aria perfettamente secca e priva di anidride carbonica: questo per eliminare gli errori provenienti dalla avidità della piperidina per l'umidità e per l'anidride carbonica. La piperidina veniva pesata in palline di vetro tarate.

Solvente: cicloesano $= C_6H_{12}$; p. solidificazione 6°,2.
Corpo sciolto: piperidina $= C_5H_{11}N = 85$; p. eb. 106° a 759 mm.

Numero d' ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato (K = 200)
1	2,043	0,41	996,5
2	4,179	0,90	928,8

Riconfermato così il comportamento anormale della piperidina in cicloesano si passò alla applicazione del metodo di van Bijlert.

Usammo come terza sostanza il p-bibromobenzolo, di cui dimostrammo il comportamento normale in cicloesano colle seguenti misure:

Solvente: Cicloesano.
Sciolto: p-bibromobenzolo $C_6H_4Br_2 = 236$; p. f. 90°, p. e. 219°.

Numero d' ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare trovato (K = 200)
3	1,667	1,44	232
4	3,011	2,56	235
5	4,007	3,36	238

Inoltre ci accertammo che la piperidina, sciolta in cicloesano contenente una certa quantità di p-bibromobenzolo, avesse lo stesso comportamento, che quando è sciolta in cicloesano puro.

Ciò era necessario stabilire prima di aoplicare il metodo di van Bijlert alle sostanze in parola:

N. d' ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. solvente (p-bibromobenzolo)	Concentrazione in gr. per 100 gr. solvente (piperidina)	Abbassamento termometrico Δ	Peso molecolare (K = 200)
6	0,9714	—	0.88	221
7	2,174	—	1.84	236
8	—	1.767	0,38	930
9	—	2,732	0.60	910

Il prooesso operatorio seguito nella analisi della fase solida separata coll'apparecchio van Bijlert, modificato da Garelli e Ferratini ([1]), era il seguente:

La massa cristallina, rimasta sulla reticella di platino dell'apparecchio, si faceva fondere col calore della mano. si raccoglieva in un pesafiltro tarato, che tosto si chiudeva con tappo smerigliato a perfetta tenuta, e si ripesava. Così si conosceva il peso della massa cristallina separata.

Di questo liquido si riempivano alcune pallottoline di vetro esse pure tarate e che servivano per i singoli dosaggi. Questo modo di operare ci permise di ripetere le determinazioni su varie porzioni della stessa massa cristallina separata, in modo che i risultati, che qui riportiamo, rappresentano la media di questi dosamenti. La piperidina veniva dosata volumetricamente aggiungendo dapprima un eccesso di soluzione $^{N}/_{50}$ di acido solforico e, dopo aver cacciato a bagno maria il cicloesano, rititolandone l'eccesso con acqua di barite $^{N}/_{50}$ (fenolftaleina). Il p-bibromobenzolo si determinava dalla quantità di bromo, che veniva dosato col metodo alla calce. Questo era applicato però colla modificazione proposta da Benedikt e Zickes ([2]). per la presenza di sostanze facilmente volatili e contenenti piccole quantità di alogeno. In tal modo si poteva, conoscendo la quantità di piperidina e di p-bibromo-

([1]) Gazz. chim. ital. 22, II, 260 (1892).
([2]) Ch. Zeitung. *18*, 640 (1894).

benzolo, calcolare per differenza la quantità di cicloesano presente nella massa cristallina separata.

Con questo possedevamo tutti i dati necessarî per calcolare la composizione dei cristalli. Questo calcolo venne fatto seguendo il metodo già usato da Bruni in casi simili ed altra volta applicato da uno di noi ([1]), pel caso del cicloesanolo sciolto in fenolo.

Vogliamo far precedere alla esposizione dei risultati ottenuti le prove da noi eseguite per accertarci, che il metodo di dosaggio seguito rispondesse alla esattezza, che si richiede, perchè le conclusioni a cui si giunge siano attendibili.

Anzitutto compimmo una titolazione su di un campione di piperidina, ehe doveva servire per le ricerche e questo per avere una conferma del grado di purezza della sostanza stessa: trovammo in un caso 99,85 %, nell'altro 100,1 %. Quindi preparammo la miscela:

Cicloesano	gr.	4,4751
p-bibromobenzolo	»	0,3302
piperidina	»	0,3092

ed in essa dosammo la piperidina e il p-bibromobenzolo ([2]).

	Trovato	Errore	Per cento
p-bibromobenzolo	0,3311	+ 0,0009	100,26
piperidina	0,3088	— 0,0004	99,87

Avuta così la dimostrazione, che il metodo in parola è sufficientemente sensibile per essere applicato al caso nostro, eseguimmo le esperienze seguenti:

Esperienza I.

Si riferisce al punto *a* della curva II.

(Concentrazione 4,66 di piperidina per 100 gr. di miscela cicloesano e piperidina).

Composizione della soluzione iniziale:

([1]) Rendic. R. Acc. Lincei, *17*, I, 601 (1908).

([2]) Nella determinazione del bromo col metodo alla calce in tubo aperto potemmo accorgerci, che la quantità di cianogeno, che si forma per la presenza di piperidina è trascurabile.

Cicloesano	gr.	24,7582
Piperidina.	»	1,2104
p-bibromobenzolo	»	1,1758
Peso della massa cristallina separata	gr.	7,4504

in questa trovato:

piperidina	»	0,3181
p-bibromobenzolo	»	0,0922
quindi cicloesano	»	7,0401

Composizione dell'acqua madre:

cicloesano. . .	[24,7582 — 7,0401] =	17,7181
piperidina. . .	[1,2104 — 0,3181] =	0,8923
p-bibromobenzolo	[1,1758 — 0,0922] =	1,0836

perciò:

Cicloesano dell'acqua madre corrispondente al p-bibromobenzolo trovato . . . . gr. 1.5078

piperidina dell'acqua madre corrispondente al p-bibromobenzolo trovato . . . . » 0,0759

Quindi i cristalli hanno la composizione:

cicloesano . .	[7,0401 — 1,5078] =	5,5323
piperidina . .	[0,3181 — 0,0759] =	0,2422

Cioè la soluzione solida contiene il 4,19 di piperidina per 100 gr. di miscela cicloesano-piperidina.

Esperienza II.

(Concentrazione 5,09 di piperidina per 100 gr. di cicloesano-piperidina).

Composizione della soluzione iniziale:

Cicloesano	gr.	20.3202
Piperidina	»	1,0904
p-bibromobenzolo	»	0.9596
Peso della massa cristallina separata	»	7.3876

In questa trovato:

Piperidina . . . . » 0,3450
p-bibromobenzolo . . . . » 0,0938
quindi cicloesano . . . . » 6,9488

Composizione dell'acqua madre:

Cicloesano . . . . [20,3202 — 6,9488] = 13,3714
Piperidina . . . . [1,0904 — 0,3450] = 0,7454
p-bibromobenzolo . . . . [0,9596 — 0,0938] = 0,8658

Perciò:

Cicloesano dell'acqua madre corrispondente al p-bibromobenzolo trovato . . . . gr. 1,4474
Piperidina dell'acqua madre corrispondente al p-bibromobenzolo trovato . . . . » 0,0807

Quindi i cristalli hanno la composizione:

Cicloesano . . . . [6,9488 — 1,4474] = 5,5014
Piperidina . . . . [0,3450 — 0,0807] = 0,2643

Cioè la soluzione solida contiene il 4,59 di piperidina per 100 gr. di miscela cicloesano-piperidina.

Esperienza III.

Si riferisce al punto *b* della curva II.

(Concentrazione 11,00 di piperidina per 100 gr. di miscela cicloesano-piperidina).

Composizione della soluzione iniziale:

Cicloesano . . . . » 19,4338
Piperidina . . . . » 2,4176
p-bibromobenzolo . . . . » 0,9676
Peso della massa cristallina separata . . . . . . » 7,1502

In questa trovato:

Piperidina . . . . » 0,6814
p-bibromobenzolo . . . . » 0,0101
Quindi cicloesano . . . . » 6,4586

Composizione dell'acqua madre:

Cicloesano	[19.4338 — 6,4586] =	12,9752
Piperidina	[2,4176 — 0,6814] =	1,7362
p-bibromobenzolo	[0.9676 — 0,0101] =	0.9575

Perciò:

Cicloesano dell'acqua madre corrispondente al p-bibromobenzolo trovato . . . . » 0,1368
Piperidina dell'acqua madre corrispondente al p-bibromobenzolo trovato . . . . » 0.0183

Quindi i cristalli hanno la composizione:

Cicloesano	[6.4586 — 0,1368] =	6,3218
Piperidina	[0,6814 — 0,0183] =	0,6631

Cioè la soluzione solida contiene il 9,49 di piperidina per 100 gr. di miscela cicloesano-piperidina.

Come si vede in tutte queste esperienze il cicloesano venne calcolato indirettamente per differenza dalla quantità delle altre due sostanze: su esso quindi si accumulano gli errori di analisi.

Sebbene vi sia questa minore esattezza nella determinazione del cicloesano noi possiamo concludere in modo sicuro della formazione di soluzione solida tra cicloesano e piperidina: inoltre dalle esperienze crioscopiche N. 1, 2. 8, 9 si calcolano colla solita formola:

$$\frac{\text{C sol.}}{\text{C liq.}} = 1 - \frac{\text{M teor.}}{\text{M trov.}}$$

i seguenti coefficienti:

1)	0,915	in cifra	tonda	0.91
2)	0.909	»	»	0,91
8)	0,909	»	»	0,91
9)	0,907	»	»	0.91

Ora dalle nostre determinazioni quantitative si ha direttamente:

I.	$\frac{4.19}{4,66}$ = 0.899	in cifra	tonda	0.90
II.	$\frac{4,59}{5.09}$ = 0,900	»	»	0,90
III.	$\frac{4.49}{11.0}$ = 0.863	»	»	0,86

La concordanza è quindi migliore di quella, che si poteva aspettare, poichè per le determinazioni I e II, che sono le due che più si avvicinano alla concentrazione usata nelle misure crioscopiche (e precisamente alla 2) essa è perfetta. Abbiamo voluto far rilevare questa concordanza, poichè è questo uno dei casi, che va ad aggiungersi ai pochi fincra noti nei quali la teoria di van't Hoff riceve una conferma diretta.

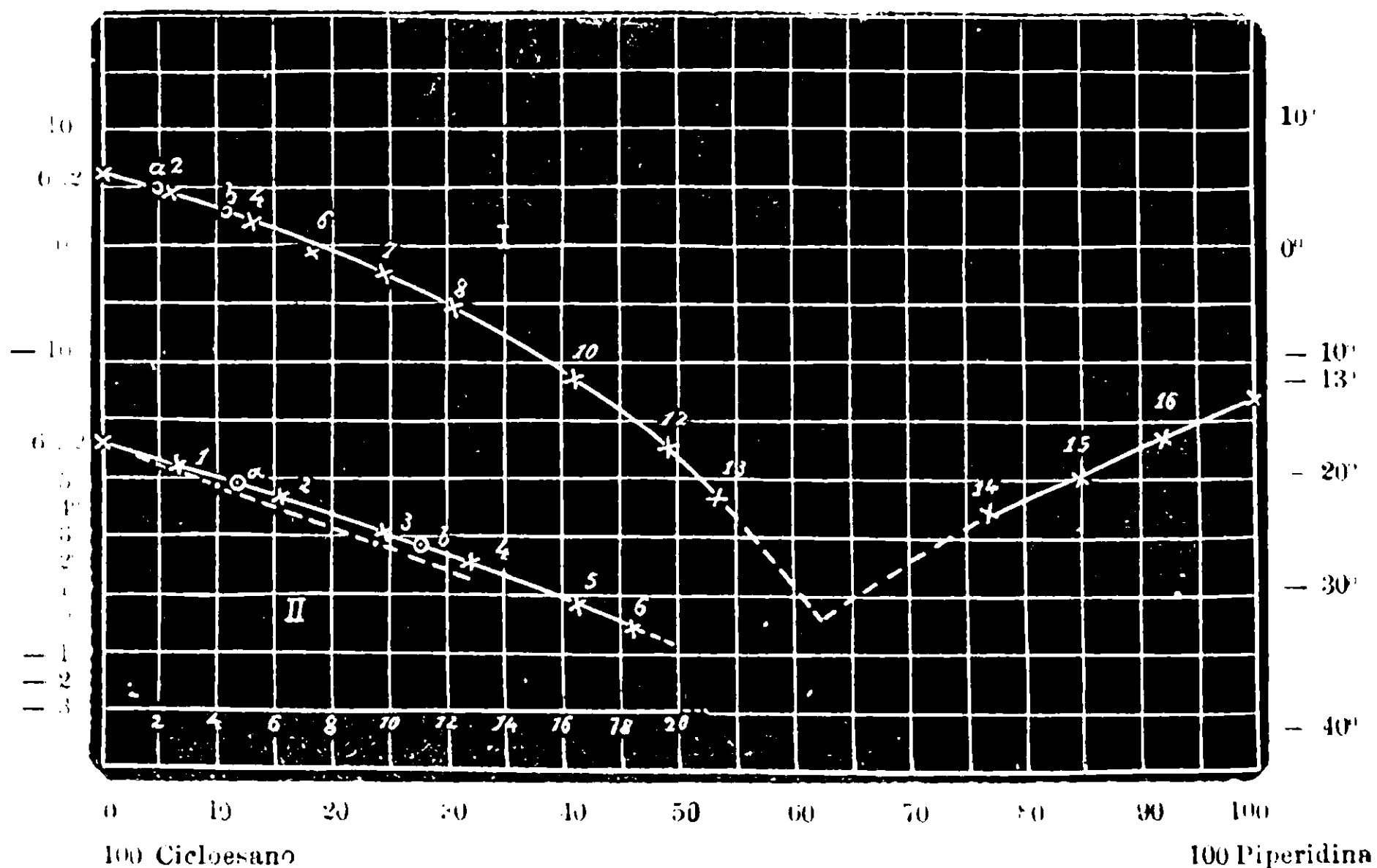
Colle concentrazioni calcolate per la fase solida in ogni singola esperienza noi abbiamo un indizio sull'andamento della curva a b, II coniugata a quella di congelamento.

Ci parve ancora conveniente di studiare la curva di congelamento nel sistema cicloesano-piperidina, perchè l'andamento suo (per quanto si poteva supporre dalle prime determinazioni fatte con miscele a bassa percentuale di piperidina) pareva fosse non solo quello di una curva continua fra i punti di fusione dei due componenti, ma che quasi coincidesse colla retta che unisce detti punti. Però come si vede dai dati numerici della tavola e meglio della figura, questo non è.

N. d'ordine	Cicloesano gr.	Piperidina gr.	Concentrazione in gr. per 100 gr. miscela binaria		Temperatura
			cicloesano	piperidina	
0	5,589	0	100.00	0	6°,2
1	—	0,1514	97,36	2,64	5.4
2	—	0.3630	93,90	0.10	4,4
3	—	0 6034	90,26	9,74	3,1
4	—	0,8196	87.21	12.79	2,1
5	—	1.1092	83.44	16.56	0,6
6	—	1,2632	81,57	18.43	— 0,1
7	—	1,8086	75,56	24,44	— 2,6
8	—	2,4646	69.39	30,61	— 5.5
9	—	2.9788	65,23	34.77	— 7,8
10	—	3,8914	58,96	41,04	— 11,6
11	5,420	4,3110	55.70	44,30	— 13.4
12	—	5,2030	51,01	48.99	— 17,0
13	—	6,2800	46.33	53,67	— 21,5
14	1,7918	6.1300	22,62	77,38	— 23,2
15	1,0997	—	15.21	84,79	— 20,1
16	0,5296	—	7,96	92,04	— 16,6
17	0	—	0	100,00	— 13.0

Le determinazioni vennero fatte servendoci dapprima di un bagno a ghiaccio e sale, finalmente di etere e anidride carbonica solida.

Da questi dati si ricava, che la curva di congelamento del sistema piperidina-cicloesano è costituita di due rami incontrantisi in un punto eutettico; per estrapolazione grafica esso può considerarsi alla temperatura di circa — 32°, i componenti vi hanno la

concentrazione: 62,5 piperidina, 37,5 cicloesano per 100 di miscela binaria.

Sul ramo compreso fra le concentrazioni 1 — 13 si separa una soluzione solida abbastanza concentrata di piperidina in cicloesano, come venne dimostrato dalla analisi della fase solida; sul ramo tra le concentrazioni 14 — 16 spettante alla piperidina non facemmo ancora misure, perchè finora questa sostanza non venne ancora usata come solvente crioscopico e quindi non se ne conosce la costante di abbassamento molecolare. Però constatammo già in queste ricerche, che il modo di comportarsi della piperidina nel congelare si presta a misure esatte, poichè, sebbene essa presenti un soprarafffreddamento notevole, tuttavia appena interviene un germe si rapprende in massa cristallina bianca ed il termometro sale con rapidità segnando nettamente il punto di solidificazione.

In questo modo abbiamo potuto stabilire che il punto di solidificazione della piperidina da noi usata era — 13°, mentre finora i trattati indicavano — 17°.

Il comportamento della piperidina nel gelare invita a studiarne le proprietà come solvente crioscopico.

Bologna, Laboratorio di Chimica Generale, R. Università, luglio 1909.

Sulla tiocanferimide.

Nota di GIUSEPPE ODDO e ANNA MANNESSIER.

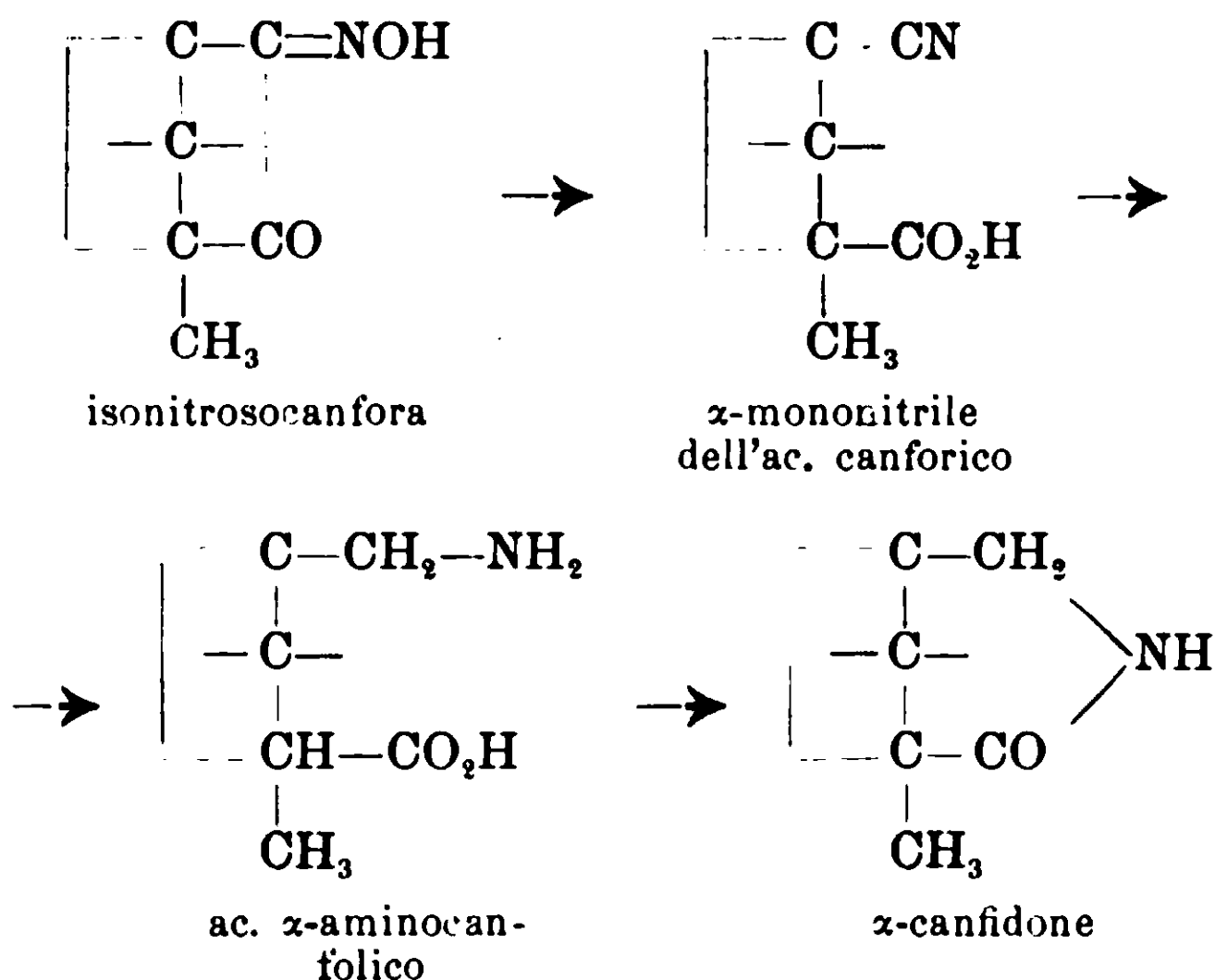
(Giunta il 20 agosto 1909).

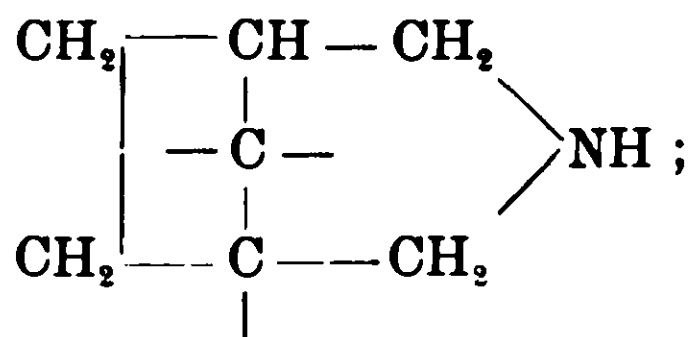
Nel 1896 uno di noi ([1]) ottenne dall' isonitrosocanfora l'α-mononitrile dell'acido canforico ([2]), da questo per riduzione l'acido α-aminocanfolico, e decomponendo questo col calore l'α-canfidone:

$$\begin{array}{l} C-C{=}NOH \\ -C- \\ C-CO \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C-CN \\ -C- \\ C-CO_2H \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow$$

isonitrosocanfora — α-mononitrile dell'ac. canforico

$$\longrightarrow \begin{array}{l} C-CH_2-NH_2 \\ -C- \\ CH-CO_2H \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C-CH_2 \\ -C- \quad \rangle NH \\ C-CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

ac. α-aminocanfolico — α-canfidone

Egli si proponeva di andare più oltre in tale elegante e facile serie di trasformazioni. la prima delle quali del tutto nuova. per arrivare alla base completamente idrogenata, che presentava l'interesse di contenere l'aggruppamento nuovo di nuclei:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH-CH_2 \\ \quad\; -C- \qquad \rangle NH\,; \\ CH_2-C-CH_2 \\ \qquad\;\, | \end{array}$$

ma per ragioni di carriera dovette rimandare più volte la continuazione di queste ricerche.

([1]) Gazz. chim. ital., XXVI, 405.

([2]) Questo corpo e la serie degli altri che ne derivarono vennero allora indicati come β-composti, lasciando la lettera α per il carbonio della canfora a funzione carbonilica. Poichè invece è ormai prevalso l'uso opposto, anche noi l'accettiamo, per non ingenerare confusione nei trattati.

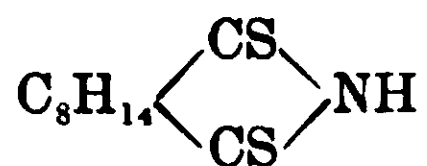
Più tardi I. Tafel e K. Ekstein (1). riducendo elettroliticamente la canferimide, ottennero assieme α- e β-canfidone e la base sudetta, che chiamarono canfidina.

E' da ritenere che ignoravano il lavoro che abbiamo rammentato. perchè non solo non lo citarono, ma non se ne avvalsero nemmeno per definire subito la posizione dell'ossigeno nei canfidoni isomeri da loro ottenuti. dei quali uno solo aveva il punto di fusione di quello conosciuto, ed era quindi l'α-canfidone.

Una rivendicazione di priorità ci fu fatta però da H. Rupe ed I. Splittgerber (2), i quali confermarono i risultati del nostro lavoro, ottennero col medesimo processo l'altro canfidone isomero. e chiamarono perfino il nuovo nucleo azotato Oddo's Ring.

Essendo ora in condizione di riprendere lo studio dei composti di questo nuovo nucleo azotato, che così ci appartiene, abbiamo tentato di ottenere la canfidina. però non dai canfidoni più costosi, bensì dalla canferimide, riducendola coi due processi in uso per i composti contenenti il gruppo — CO — NH —, e cioè o con pentasolfuro di fosforo, ovvero per azione del pentacloruro di fosforo e riduzione successiva del prodotto ottenuto.

Col pentasolfuro di fosforo abbiamo raggiunto il nostro scopo e con una facilità davvero superiore ad ogni aspettativa. Riscaldando poco a poco il miscuglio di esso e canferimide a bagno d'olio a 180° incomincia a sublimare una bella sostanza cristallina gialla; e limitando il riscaldamento sino a 220° si arriva a separare in quantità notevole, che si avvicina molto al teorico. Si purifica facilmente da un miscuglio di alcool ed acqua ed è la tiocanferimide, ancora sconosciuta:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CS\\CS\end{matrix}\right\rangle NH$$

come mostrano i dati d'analisi ed il suo comportamento.

Difatti è solubile a freddo negli idrati alcalini con colorito giallo arancione, ed acidificando riprecipita inalterata. Se questa soluzione è stata preparata impiegando un eccesso di sostanza nella soluzione alcalina e poi filtrando, trattandola con le soluzioni

(1) Berichte deut. chem. Gesell., XXXIV, 3274 (1901) e XXXVIII. 3806.
(2) Berichte XL, 4311 (1907).

dei sali dei metalli pesanti, se ne preparano parecchi sali, insolubili o quasi, di cui alcuni vennero analizzati.

Bollita invece a lungo la soluzione alcalina arriva a decolorarsi completamente ed attraverso prodotti intermedii, che ancora non abbiamo tentato di isolare, fornisce acido canforico. Con soluzione di solfidrato sodico all'ebollizione a ricadere, la tiocanferimide rimane del tutto inalterata; invece a secco in tubo chiuso a 200° dà pure acido canforico.

Con solfuro ammonico nelle medesime condizioni si trasforma in canferimide; e così pure ossidandola con permanganato potassico in soluzione alcalina.

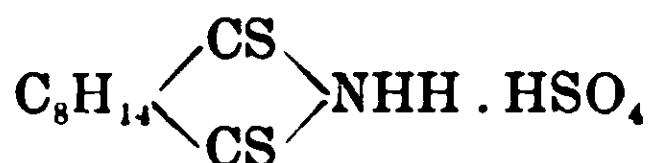
Tutte queste reazioni mostrano che la disposizione degli atomi di carbonio è rimasta nella molecola quale si trovava nella canferimide, sostanza d'origine.

E' questa la prima tioimide ciclica che viene a conoscersi sia di acidi mono- che bibasici, mentre se ne riscontra in letteratura qualcuna di acidi alifatici. Ne abbiamo voluto studiare quindi un po' estesamente il comportamento generale. Ed ecco quanto abbiamo osservato finora:

Non reagisce all'ebollizione con l'anidride acetica o non dà nemmeno il benzoilderivato col metodo di Baumann. L'abbiamo ottenuto invece facilmente preparandone il composto magnesiaco e facendovi agire il cloruro di benzoile.

In soluzione alcalina non reagisce con l'acido nitroso; e non si copula con i sali di diazonio composti. Non reagisce con acido nitroso nemmeno in soluzione acetica.

E' insolubile in acido cloridrico, anche se concentrato. Si scioglie a freddo in acido solforico concentrato, colorandolo in rosso intenso. Diluendo con acqua riprecipita inalterata. La determinazione del peso molecolare in questo acido anidro, secondo il metodo descritto da uno di noi e Scandola, ha dato la metà del peso molecolare normale, come per le basi organiche vere e proprie. E' da ritenere quindi che in soluzione solforica si formi il solfato acido, nel quale soltanto l'azoto ha assunto funzione basica:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CS\\CS\end{matrix}\right\rangle NHH \,.\, HSO_4$$

Riscaldata sino a 170° con fenolo e resorcina non reagisce.

Reagisce invece oon anilina e fenilidrazina, e ne descriveremo in altra memoria i prodotti.

Ridotta con alcool assoluto e sodio fornisce facilmente la canfidina, di cui andavamo in cerca, che studieremo in altro lavoro. Si forma assieme dell'acido canforico.

Non si ottiene per azione diretta dello zolfo sulla canferimide nelle condizioni nelle quali agisce il pentasolfuro di fosforo.

Dello studio dell'azione dei composti alogenati del fosforo sulla canferimide ci occuperemo in una prossima pubblicazione.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione del pentasolfuro di fosforo sulla canferimide.

Gr. 3 di canferimide, essiccati su H_2SO_4 a pressione rarefatta, vennero mescolati e triturati in un mortaio con peso uguale di pentasolfuro di fosforo, il tutto messo in un palloncino munito d'un tappo con lunga canna di vetro, e riscaldato a bagno d'olio.

A 140° la massa cominciò a fondersi, a sollevarsi, ad assumere spiccato colore nero bruno, da grigia che era; infine emanò abbondantemente H_2S. Verso 180° la parte superiore del palloncino andò tapezzandosi d'un sublimato giallo intenso. che a 220°. dove conviene fermarsi, raggiunse il suo massimo di formazione, presentando qua e là ciuffettini gialli caratteristici: lo sviluppo di H_2S si fece subito dopo man mano più debole per cessare poi del tutto, nel quale istante si sospese l'operazione. La nuova sostanza appena ottenuta fuse a 130°. Il sublimato ed il residuo della reazione furono esauriti a caldo a b. m. con varie porzioni di ligroina anidra, e ciò finchè questa, dopo estrazione e filtrazione, presentava color giallo.

Le varie porzioni di ligroina vennero riunite e distillate, e lasciarono la sostanza gialla, la quale per ripetute cristallizzazioni con alcool etilico ed acqua nel rapporto di 2 : 1 cristallizza in prismetti col punto di fusione costante 135°.

Da 3 gr. di canferimide si ottennero gr. 1,92 della nuova sostanza pesata pura. Il rendimento diminuisce quanto più si oltrepassa la temperatura di 220°: il sublimato in tal caso fonde e si forma una massa liquida sempre più bruna, che diventa vischiosa a 290-300°: dopo 30 minuti circa il prodotto trattato come

sopra dà solo tracce della sostanza gialla e resta una massa amorfa, nera, dura, carboniosa, che venne trascurata.

Se invece s'impiega il doppio di pentasolfuro di fosforo col riscaldamento sempre sino a 220° il rendimento resta lo stesso.

La nuova sostanza, lasciata per più giorni in essiccatore a pressione rarefatta, all'analisi diede i seguenti risultati:

I. Sostanza gr. 0.2801: CO_2 ottenuto gr. 0.5767; H_2O gr. 0,1905.
II. Sostanza gr. 0.2945: CO_2 ottenuto gr. 0.6097; H_2O gr. 0,1952.
III. Sost. gr. 0,7704: N raccolto cc. 10.2, temp. 8°, pres. 750° mm.
IV. Sostanza gr. 0,2586 N cc. 15,3, temp. 10°, press. 762 mm.
V. Sostanza gr. 0,2575 diedero $BaSO_4$ gr. 0,5676.

	Trovato %					Calcolato per $C_{10}H_{15}S_2N$
	I	II	III	IV	V	
C	56.15	56.43				56.26
H	7,55	7,36				7,13
N			7,10	7,07		6,57
S					30,33	30.07

La tiocanferimide si presenta sotto forma di squamette e prismetti giallo oro lucenti, leggerissimi, di odore lievemente agliaceo, insapora, mentre la canferimide è amarissima. Contenendo due atomi di carbonio asimmetrici devia il piano della luce polarizzata, e precisamente una soluzione di gr. 0,7936 di tiocanferimide in 100 cc. di alcool metilico assoluto diedero come media di quattro determinazioni $(\alpha)_D = + 63°,29$.

La tiocanferimide è molto solubile in alcool anche a freddo, così pure in ligroina, etere, benzolo, pochissimo nell'acqua bollente, nella quale si fonde in parte. Ha carattere prevalentemente acido, come l'ossimide dalla quale proviene; difatti si scioglie bene negli alcali a freddo colorando la soluzione in giallo arancione e ne riprecipita inalterata; non si scioglie però nei carbonati alcalini. E' insolubile in acido cloridrico anche se concentrato e caldo. Si scioglie invece in H_2SO_4 concentrato ed a freddo dando una colorazione di un bel rosso intenso. Da questa soluzione riprecipita inalterata per aggiunta d'acqua. Si pensò quindi di determinarne il peso molecolare in questo solvente col metodo descritto da Oddo e Scandola [1].

[1] Zeits. phys. Chemie, *62*, 243 (1908) e Gazz. chim. ital., *28*, I, 603 (1908).

H_2SO_4	Sostanza	Conc.	Abbass.	M	% di mol.
26,27	0,0324	0,123	0.083	101,15	47.48
	0.1378	0,524	0.345	103,5	48.58
	0,2829	1,077	0,685	107.0	50,23
	0.4182	1.592	1,038	104.4	49,00
	0,5341	2,033	1,365	101,3	47,69
26,90	0,1928	0,717	0,475	102,70	49.34
	0,2398	1.263	0.860	99,98	46.93
	0.5340	1,985	1,370	98.64	46,40
	0,6531	2,428	1.665	99,20	46,59

Evidentemente si forma in queste condizioni il solfato acido. il quale, come per le altre basi azotate. dà circa metà del peso molecolare, perchè viene dissociato in due ioni.

Sali insolubili della tiocanferimide.

Trattando un eccesso di tiocanferimide con una soluzione acquosa di KOH all'alcool e filtrando si ottiene con soluzione di:

$ZnSO_4$ . . . . precipitato giallo biancastro
$Pb(CO_2CH_3)_2$ . . » » sporco
$BaCl_2$ . . . . » » bianco
$AgNO_3$ . . . . » » nero bruno
$HgCl_2$ . . . . » » giallo.

Di questi sali vennero analizzati quello di piombo e d'argento, dopo averli raccolti su filtro e lavati soltanto a lungo con acqua, coi seguenti risultati:

Gr. 0,3770 di sale di Ag diedero Ag gr. 0,1250.

Calcolato per $C_{10}H_{14}S_2NAg$: Ag 33,63; trovato %: Ag 33,15.

Gr. 0,3091 di sale di Pb diedero Pb gr. 0,1023.

Calcolato per $(C_{10}H_{14}S_2N)_2Pb$: Pb 32,80; trovato %: Pb 33.00.

Benzoiltiocanferimide.

Non si riesce a prepararla col metodo di Baumann. Difatti agitando in imbuto a rubinetto la soluzione di gr. 0,5 di sostanza disciolta in piccolo eccesso di soluzione di idrato sodico, con una molecola e mezza di cloruro di benzoile riprecipitò la sostanza del tutto inalterata.

L'ottenemmo invece facilmente per mezzo del composto magnesiaco, metodo trovato dal dott. Bernardo Oddo, che egli presto pubblicherà per varie sostanze.

A questo scopo si preparò anzitutto l'iodiomagnesio-etile in soluzione eterea, mettendo a ricadere gr. 0,22 di magnesio con gr. 1.4 di ioduro di etile ed un po' d'etere anidro; e appena il magnesio fu sciolto si aggiunsero gr. 2 di tiocanferimide (1 mol.) sciolti in poco etere assoluto. Avvenne subito sviluppo di gas C_2H_6 e formazione di un precipitato giallo. Si aggiunsero allora gr. 1,3 (1 mol.) di cloruro di benzoile disciolto anch'esso in poco etere assoluto, agitando, e si lasciò ricadere per mezz'ora. Durante l'ebollizione si notò lo sviluppo d'un odore molto sgradevole, forse per un po' di solfuro di etile che si eliminava, e precipitò un olio giallo bruno. Dopo raffreddamento si aggiunse acqua ed un po' di soluzione acquosa di bicarbonato sodico allo scopo di decomporre il cloruro di benzoile messo in eccesso, e quindi ancora un po' di etere per facilitare l'estrazione del prodotto ottenuto. Scacciato il solvente, il residuo venne cristallizzato dall'alcool assoluto sino a p. f. costante.

Gr. 0.4655 di sostanza diedero cc. 19,7 di azoto a 19°,5 e mm. 758 di Hg.

Calcolato per $C_{10}H_{14}S_2N.CO.C_6H_5$: 4,41; trovato $^0/_0$: 4,93.

La benzoiltiocanferimide fonde a 156-157°. Si presenta in cristallini rombici di colorito giallo intenso. E' solubile facilmente anche a freddo in benzina, ligroina, acetone, alquanto difficilmente in alcool anche all'ebollizione. Quest'ultima soluzione trattata con quella pure alcoolica di idrato potassico e riscaldata fornisce subito tiocanferimide ed acido benzoico.

Analogamente facendo bollire la tiocanferimide con anidride acetica si riottiene la sostanza inalterata.

Comportamento della tiocanferimide con gli alcali a caldo.

Abbiamo mostrato come la tiocanferimide si sciolga inalterata a freddo negli alcali. Non avviene altrettanto a caldo.

Gr. 1 di sostanza fu riscaldato a ricadere con mol. 2.5 di alcali (soda o potassa). La soluzione dopo alcune ore di ebollizione si scolora completamente. Aggiungendo allora, dopo raffreddamento, acido solforico diluito si sviluppa abbondantemente H_2S, mentre la soluzione diventa lattiginosa. Facendo bollire a ricadere sino ad eliminazione completa di H_2S e trattando le acque con etere si asporta esclusivamente acido canforico, che riconoscemmo bene preparandone l'anidride caratteristica (p. f. 221) col metodo descritto da uno di noi.

Comportamento della canferimide con i solfuri alcalini.

1. *Con solfuro ammonico.* La tiocanferimide non si scioglie a freddo nella soluzione anche concentrata del solfuro. Facendola bollire a ricadere anche per parecchie ore rimane inalterata. Riscaldandola in tubi chiusi con soluzione molto concentrata del solfuro a 180-190° per 8 ore si trasforma in canferimide p. f. 241° e nessuna traccia si riscontra dell'acido tiocanforico che si sperava di ottenere.

2. *Con solfidrato sodico.* Allo scopo sempre di tentare la preparazione di questo acido abbiamo studiato pure l'azione del solfidrato sodico sulla nuova sostanza. A pressione ordinaria si ottengono i medesimi risultati che col solfuro ammonico sia a freddo che all'ebollizione. Riscaldando invece in tubo chiuso a 200° per 7 ore la tiocanferimide con un eccesso di solfidrato solido ed umido ed all'apertura dei tubi trattando con acqua e soluzione di acido solforico al 10 % ed estraendo con etere, si ottiene esclusivamente acido canforico, che abbiamo identificato anche in questo caso trasformandolo nella sua anidride.

Comportamento della tiocanferimide con $Na\,NO_2$.

Si cercò di preparare il nitrosocomposto della tiocanferimide trattando gr. 1 di sostanza disciolta a freddo con gr. 0.187 di NaOH (1 mol.) ed aggiungendo a freddo gr. 0,308 di nitrito sodico, quantità calcolata. Col lungo agitare non si manifestò alcun

fenomeno; ma dopo una notte di riposo la soluzione depose un precipitato cristallino giallo, il quale cristallizzato da ligroina era tiocanferimide inalterata. Operando in soluzione acetica si ottiene il medesimo risultato.

Comportamento col permanganato potassico.

La soluzione preparata a freddo di gr. 1 di tiocanferimide in idrato sodico venne trattata a freddo ed a goccia a goccia con quella di permanganato potassico finchè il liquido rimase colorato. Il prodotto della reazione venne estratto con etere prima in soluzione alcalina e poi in soluzione acida e fornì canferimide negli aghetti caratteristici, p. f. 241-243°, assieme ad un po' di sostanza inalterata.

Azione dei fenoli, delle base amminiehe e dei riducenti.

Accenneremo soltanto per ora che la canferimide riscaldata con fenolo o resorcina a pressione ordinaria a ricadere o in tubi chiusi a 200° per più ore è rimasta inalterata.

Al contrario a ricadere reagisce facilmente sia con l'anilina che con la fenilidrazina, con sviluppo di H_2S in tutti e due i casi. Descriveremo nel prossimo anno scolastico i prodotti di questa reazione. Similmente descriveremo allora la facile riduzione che se ne ottiene in canfidina.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università, agosto, 1909.

Ricerche sul bronzi speciali — I. — Bronzi al piombo.

Nota di F. GIOLITTI e M. MARANTONIO.

(Giunta il 31 luglio 1909).

Oltre alle leghe bianche, note col nome di « antifrizione », sono frequentemente usati nella costruzione dei pezzi di macchine soggetti allo sfregamento — e sopra tutto pei cuscinetti — vari tipi di bronzi speciali: e fra questi paiono aver dato finora i risultati migliori i bronzi al piombo, contenenti intorno al 10 °/₀ di stagno e fino al 20 °/₀ di piombo. Come esempi della composizione di bronzi al piombo che hanno dato buoni risultati pratici per la co-

struzione di cuscinetti, citeremo alcune delle leghe studiate dal Dudley [1]:

	I	II	III	IV
Rame	79,70	82,20	77	77
Stagno	10,00	10.00	10,5	8
Piombo	9.60	7,00	12.5	15
Fosforo	0,80	—	—	—
Arsenico	—	0,80	—	—

Di questi bronzi — usati per cuscinetti di assi di vagoni ferroviari — i due ultimi (semplici bronzi al piombo) si comportarono nel miglior modo, subendo il minimo consumo.

Per cuscinetti destinati a sostenere un asse girante con grande velocità, ma con un carico non troppo elevato, pare si presti assai bene un bronzo contenente l'84 % di rame, l'8 % di stagno e l'8 % di piombo.

Potremmo citare numerosissimi altri esempi, dai quali — come dai pochi già citati — risulterebbe evidente come uno studio del sistema ternario rame — stagno — piombo, fatto collo scopo di spiegare la struttura e le proprietà dei bronzi al piombo usati come metalli per cuscinetti (solo uso pratico pel quale siano state fino ad oggi impiegate tali leghe) possa limitarsi alle leghe contenenti meno del 20 % di piombo e meno del 25 % di stagno: le leghe contenenti proporzioni più elevate di questi due metalli non si prestano assolutamente per la fabbricazione di cuscinetti.

Per questa ragione abbiamo limitato le nostre ricerche ai bronzi al piombo contenenti meno del 25 % rispettivamente di stagno e di piombo. Nè, d'altra parte, lo studio completo ed esatto del sistema ternario rame — stagno — piombo sarebbe stato possibile coi mezzi dei quali disponevamo, data la straordinaria complicazione che deve necessariamente presentare il diagramma completo di equilibrio di un sistema ternario, qual'è quello del quale ci occupiamo, nel quale due dei costituenti — il rame e lo stagno — formano uno dei sistemi binari pei quali il diagramma di equilibrio è più complicato [2]. Uno studio completo e preciso del si-

[1] Lavoro riprodotto nella Revue générale des Chemins de fer, 1893.

[2] V. Giolitti e Tavanti: Sulle leghe di rame stagno (Gazz. chim. ital., *38*, 1908, pag. 209-239).

stema ternario avrebbe richiesto l'uso di mezzi di indagine delicatissimi, dei quali noi non disponevamo.

I dati finora noti intorno alla costituzione dei bronzi al piombo non erano molti. Lo Charpy, nel suo interessante lavoro sulle leghe antifrizione [1], parla anche dei bronzi al piombo, citando varie delle leghe analizzate dal Dudley. Egli dice che l'introduzione del piombo nel bronzo — col quale esso non entra in lega se non in piccola proporzione — non fa che aumentarne la plasticità. Fa poi notare i fenomeni di liquazione che si verificano nella solidificazione dei bronzi al piombo contenenti oltre al 15 % di piombo: ed osserva che la costituzione dei bronzi da cuscinetti è « inversa » di quella delle leghe bianche, poichè nei bronzi, in luogo di grani duri inglobati in una lega eutectica plastica, troviamo delle cristalliti di rame [2] plastiche inglobate in un eutectico duro [3]. Altri dati sulla costituzione dei bronzi al piombo non sono contenuti nel lavoro di Charpy: nè i pochi citati (come più avanti vedremo) sono esatti, poichè la conoscenza precisa del sistema binario rame-stagno è di data posteriore a quella della pubblicazione del lavoro dello Charpy.

Alcuni cenni più dettagliati sui bronzi al piombo — ma riferentisi sopra tutto alle loro proprietà meccaniche — dà il Guillet nel suo volume: « Etude Industrielle des alliages métalliques ». L'Autore — dopo aver citato le osservazioni dello Charpy, già ricordate — studia le proprietà meccaniche (la resistenza alla trazione, il limite elastico, l'allungamento, la strizione, la resistenza all'urto e la durezza) di una serie di bronzi al piombo, ottenuti partendo da un bronzo ordinario, contenente il 90 % di rame e il 10 % di stagno (più tracce di zinco) e sostituendovi gradualmente il rame col piombo, in modo da far variare il tenore di quest'ultimo metallo dal 0,51 % a 6.18 %. Dalle sue esperienze egli deduce: 1°: Che una quantità di piombo inferiore al 3 % non produce che una lieve diminuzione della resistenza alla trazione, del limite elastico e della durezza, e non produce alcun cambiamento

[1] G. Charpy: Étude sur les alliages blancs dits antifrictions (Contribution à l'étude des alliages, pag. 203-240).

[2] In realtà questi cristalli sono formati dalla prima soluzione solida (α).

[3] In realtà il costituente duro è formato per la massima parte dalla soluzione solida β che si forma a 790° e solo in piccola parte dall'eutectico che si forma a 500° e 480° per la segregazione della soluzione solida stessa.

nell' allungamento, nella strizione e nella fragilità. — 2°: Che quando la percentuale del piombo supera il 3 % la resistenza alla trazione ed il limite elastico diminuiscono rapidamente fino a raggiungere rispettivamente i valori di 14 e 8 Kg. per mm.²: nello stesso tempo diminuiscono pure l'allungamento, la strizione e la durezza, e si accentua notevolmente la fragilità. — 3°: Tutte le leghe contenenti più del 7 % di piombo presentano sempre le stesse proprietà meccaniche: ciò che l'Autore spiega colla liquazione che si verifica all'atto della solidificazione della lega: liquazione la quale fa sì che nel lingotto rimanga costante pei vari bronzi la composizione della parte centrale, dalla quale appunto si prelevano le provette pei saggi meccanici,

Su queste osservazioni del Guillet torneremo più avanti.

Alcune altre osservazioni sui bronzi al piombo fa il Guillet nelle sue ricerche sui bronzi speciali, pubblicate a varie riprese nella Revue de Métallurgie. In tali ricerche l'A. accenna alla possibilità di fare pei bronzi speciali quanto egli stesso ha già tentato di fare per gli ottoni speciali: e, cioè, di stabilire per ciascun metallo un coefficiente numerico, secondo il quale il metallo stesso potrebbe sostituire lo stagno del bronzo, pur mantenendone costanti le proprietà meccaniche. Ma anche da questo ordine di ricerche si può dedurre ben poco sulla costituzione dei bronzi al piombo.

Infine E. S. Shepherd ed E. Blough [1], volendo applicare il metodo di Bancroft allo studio della costituzione delle leghe binarie di rame e stagno, scelsero come terzo metallo il piombo, e prepararono una serie di bronzi al piombo: ma questi bronzi essi non studiarono se non in vista dello scopo speciale delle loro ricerche, talchè anche dal materiale sperimentale da essi raccolto ben poco si può dedurre sulle condizioni di equilibrio del sistema ternario rame-stagno-piombo.

Esposte così, brevemente, le ragioni per le quali ne parve opportuno l'intraprendere lo studio sistematico delle leghe ternarie di rame, stagno e piombo — almeno pel campo nel quale sono comprese quelle di tali leghe ternarie che trovano più frequente uso nella tecnica — esponiamo senz'altro i metodi di indagine che abbiamo adoperati, ed i risultati ottenuti.

[1] Shepherd and Blough, The constitution of the Copper Tin alloys — (The Journal of physical Chemistry, *10*, 1906, pagg. 630-653).

Come materiali per la preparazione delle leghe adoperammo rame, piombo e stagno di purezza praticamente assoluta, fornitici dalla Casa Kahlbaum. Pesammo sempre quantità dei tre metalli, tali da raggiungere per ogni fusione il peso costante di 300 grammi. Ponemmo da prima il rame e lo stagno — pesati — in un crogiuolo di grafite di forma alta, e scaldammo questo in un forno Perrot, fino a completa fusione dei due metalli, mantenendo questi sempre sotto uno strato di carbone di legno in polvere grossolana, onde proteggerli da ogni azione ossidante dei gas del forno. Ai due metalli fusi aggiungemmo il piombo, interrompendo poi la corrente di gas che alimentava il forno; e agitammo fortemente la massa metallica fusa, adoperando la stessa canna di porcellana (verniciata e chiusa all'estremità immersa nel bagno metallico) della quale ci servimmo poi come custodia per la pinza termoelettrica. Chiuse tutte le aperture del forno, onde evitare che vi si producessero correnti di aria fredda, introducemmo nella canna di porcellana sopra ricordata, immersa nella massa fusa colla sua estremità chiusa, la saldatura di una coppia platino-platino rodiato, congiunta pei due capi liberi ad un galvanometro Siemens, sul quale potevamo leggere durante il raffreddamento le successive temperature, con un'approssimazione di 2° C.

Ciò posto, riportiamo nelle tabelle seguenti — esprimendoli nel modo consueto — i risultati ottenuti nello studio di alcune serie di leghe, la cui composizione — indicata nelle tabelle stesse — controllammo sempre mediante l'analisi completa di due campioni prelevati da punti diversi del massello metallico raffreddato. Torneremo, più avanti, sulle differenze che in vari casi rilevammo fra i risultati delle analisi eseguite su due diversi campioni della stessa lega.

Le osservazioni microscopiche che riferiremo più innanzi, eseguimmo col microscopio Le Chatelier: levigando le superficie metalliche prima ai vari smerigli, e in fine all'ossido di cromo di 30', e attaccandole coi reattivi che indicheremo volta per volta.

Poichè (per le ragioni già dette) limitammo le nostre ricerche alle leghe contenenti meno del 20-25 % di stagno e di piombo — e cioè al campo nel quale lo stagno appare sempre allo stato di composto col rame (Cu_4Sn, Cu_3Sn e loro soluzioni solide) — non aveva per noi grande importanza la conoscenza esatta delle pro-

prietà delle leghe binarie di piombo e stagno [1] mentre era invece condizione essenziale per la giusta interpretazione dei fenomeni di equilibrio nel sistema ternario del quale intendevamo occuparci, la conoscenza il più possibile precisa del comportamento dei due altri sistemi binari: rame-stagno e rame-piombo.

Per quanto riguarda il primo — rame-stagno — uno di noi ha recentemente compiuto e pubblicato, insieme al D.r Tavanti [2] una serie di ricerche preciso, sulle quali potevamo basarci per i presenti studi.

Quanto al comportamento del secondo sistema binario — rame e piombo — sebbene esso fosse già noto nelle sue linee essenziali, ritenemmo necessario sottoporlo ad uno studio più accurato, sopra tutto per determinare con maggior precisione la posizione dei punti critici nel diagramma che lo rappresenta [3]. Per le determinazioni che si riferiscono a questa parte del nostro lavoro, ci fu utile collaboratore il D.r O. Ceccarelli. Per fissare la posizione dei punti critici del diagramma di equilibrio del sistema binario rame-piombo, bastarono le determinazioni delle curve di raffreddamento di sei leghe di composizione diversa.

I risultati di tali determinazioni sono contenuti nella seguente tabella, e rappresentati graficamente nell'unito diagramma (Fig. 1).

[1] E' noto che negli ultimi tempi lo studio più rigoroso delle leghe di piombo e stagno ha condotto ad introdurre vari elementi nuovi nel diagramma d'equilibrio del sistema costituito da questi due metalli.

[2] F. Giolitti e G. Tavanti (Gazz. chim. ital., *38*, 1908. pag. 209).

[3] Secondo le indicazioni del Guillet (« Etude industrielle des alliages métalliques » - Appendice: pag. 1096) - il primo diagramma di equilibrio delle leghe binarie rame-piombo determinato dal Roland Gosselin fu poi dimostrato completamente falso dal Roberts-Austen. Questi stabilì un nuovo diagramma, il quale (all'infuori dei valori delle temperature e delle concentrazioni corrispondenti ai punti critici) è, per la sua forma generale, assai simile al nostro. Riteniamo — però — i nostri dati più prossimi alla realtà.

TABELLA I.

N. d'ordine	Composizione centesimale		I° (gomito)	II° (arresto)		III° (arresto)	
	Cu	Pb	Temperatura C	temp. cent.	durata in minuti	temperatura	durata in minuti
1	90	10	1038°	949°	2,25	323°	1,5
2	80	20	1000°	948°	5	323°	3
3	60	40	—	949°	13	323°	4
4	40	60	—	949°	7	323°	7
5	20	80	—	947°	1.8	323°	8
6	10	90	919°	—	—	323°	9

Dall'andamento delle linee del diagramma — e sopra tutto di quelle (HDE ed IF) che rappresentano la durata delle trasformazioni isoterme — risulta chiaramente che i due metalli non formano alcun composto definito fra di loro: e non sono se non incompletamente miscibili allo stato liquido: non sono affatto miscibili allo stato solido. La curva di solubilità reciproca allo stato liquido (curva della quale — come è noto — non può tracciarsi tutto il percorso in base alle determinazioni termiche, e che perciò abbiamo segnata con una linea tratteggiata CGE) taglia la curva di cristallizzazione del rame nei due punti C (60 % Cu) ed E (13 % Cu) alla temperatura di 950° C. Come si vede, i valori delle coordinate di questi punti, quali risultano dalle nostre determinazioni. differiscono da quelli determinati dai precedenti sperimentatori. Date le condizioni sperimentali nelle quali abbiamo operato, riteniamo i nostri risultati più prossimi alla realtà.

Si vede, poi, che il punto eutectico rame-piombo coincide praticamente col punto di fusione del piombo.

Quanto alla microstruttura delle leghe di rame e piombo, essa non presenta nulla di notevole. In queste leghe i due metalli si trovano sempre l'uno accanto all'altro allo stato di purezza, e soltanto le dimensioni delle loro particelle e la maggiore o minore omogeneità nella distribuzione dei due metalli nella massa

fusa, variano col variare della composizione della lega e col variare della velocità colla quale la massa fusa si è solidificata. Il rame — come il più leggero fra i due metalli — tende, naturalmente, a portarsi verso le regioni superiori della massa fusa: e tale fenomeno ha luogo in misura tanto maggiore quanto minore è la velocità colla quale la lega si è solidificata. Esso, poi, a pa-

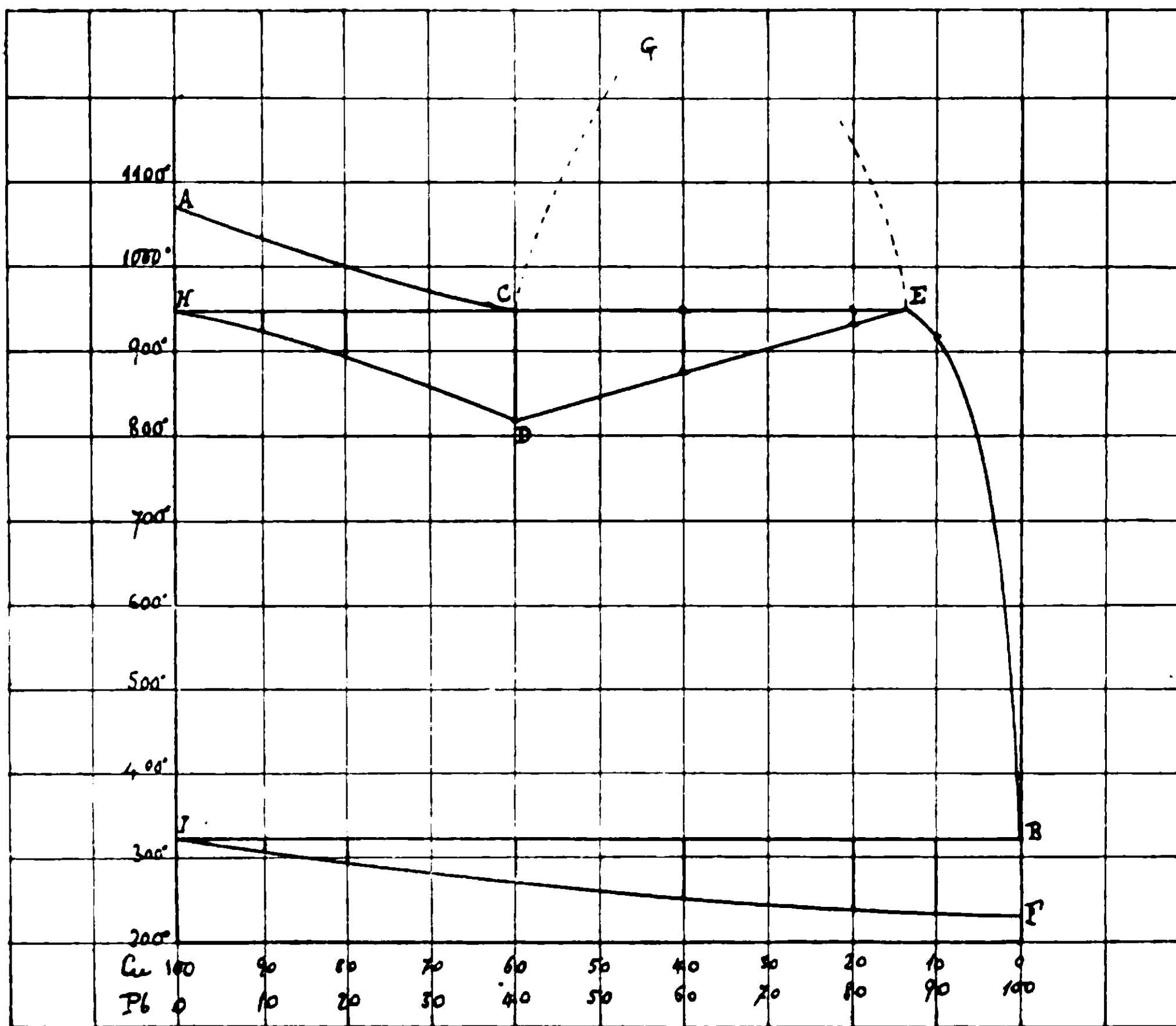



Fig. 1.

rità di ogni altra condizione — è molto più accentuato per le leghe la cui composizione è compresa fra il 60 % ed il 12 % di rame: per quelle — cioè — che si scindono già allo stato liquido in due soluzioni distinte, la cui composizione varia, coll'abbassarsi della temperatura, rispettivamente lungo i due rami discendenti della curva CGE. Per tali leghe è evidentissima, nella massa solidificata, la separazione netta in due strati sovrapposti, di composizione me-

dia assai differente. Quest'ultimo fatto si verifica in modo evidentissimo, ed ha — com'è facile capire — una notevole importanza pratica.

Sulle proprietà delle leghe binarie di rame e piombo non ci fermiamo — per ora — più a lungo, bastando quanto abbiamo detto, per lo studio delle leghe ternarie delle quali ci occupiamo.

Ecco ora, nella tabella qui accanto, i risultati delle determinazioni delle curve di raffreddamento di 26 leghe ternarie di rame, stagno e piombo, le cui composizioni furono scelte in modo (come vedremo più innanzi) da permettere di stabilire con sufficiente sicurezza l'andamento delle superficie critiche nella porzione del diagramma di equilibrio di tali leghe da noi studiata.

Numero d' ordine	Proporzioni dei metalli impiegati (per 100 parti della lega)		Risultati delle analisi eseguite in vari punti del regolo			I punto critico (gomito)
	Sn %	Pb %	Posizione del campione prelevato	Sn %	Pb %	
1	4	1	Composiz. omogenea	4 1	0.95	—
2	8	1	id.	8,1	1,12	1015°
3	14	1	id.	14.1	1,15	959°
4	4	3	id.	3.9	3,0	1039°
5	8	3	id.	7,8	3.2	1002°
6	14	3	id.	13,9	3.1	939°
7	4	5	id.	3,99	5,0	1028°
8	8	5	id.	8.0	5.0	988°
9	11	5	non analizzata	—	—	963°
10	14	5	composiz. omogenea	13.76	5,1	928°
11	17	5	non analizzata	—	—	883°
12	20	5	composiz. omogenea	19,8	5,0	835°
13	24	5	non analizzata	—	—	—
14	4	7	composiz. omogenea	4.0	6,9	1012°
15	8	7	id.	8.0	6,9	978°
16	14	7	id.	13.9	7.0	905°
17	4	10	id.	2,4	10.6	1008°
18	8	10	id.	8,0	10,4	965°
19	14	10	id.	13,85	10,4	889°
20	20	10	in alto in basso	20,6 20.2	7.75 8,81	800°
21	4	15	in alto in basso	4.1 4.1	14,13 15.26	979°
22	9	16	in alto in basso	9,4 9,1	15,3 17,18	920°
23	14	15	in alto in basso	13.9 13.6	13,09 15.28	859°
24	20	8	in alto in basso	21.9 21.2	6.46 8,05	780°
25	5	20	non analizzata	—	—	950°
26	12	20	id.	—	—	868°

critico (…esto)	IV punto critico (*arresto*)		V punto critico (*arresto*)		OSSERVAZIONI
Durata dell' arresto in minuti primi	Temperatura	Durata dell' arresto in minuti primi	Temperatura	Durata dell' arresto in minuti primi	
—	—	—	—	—	N. 1. — Per compensare le perdite di piombo dovute alla volatilizzazione, in tutte le leghe (eccettuata la prima) abbiamo aggiunto un grammo di piombo in più sulla quantità necessaria per ottenere la composizione voluta.
1'	—	—	—	—	
3'	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
3'	500°	brevissimo	—	—	
—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
1'	—	—	—	—	
3'	—	—	—	—	
5'	500°	1'	—	—	
7'	500°	2'	—	—	
12'	500°	3'	—	—	
—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
3'	500°	0'.30"	—	—	
—	—	—	—	—	N. 17. — La forte variazione della percentuale dello stagno è dovuta al fatto che dalla massa della lega si separò un piccolo bottone contenente 25,2 °/₀ di stagno e 3,7 °/₀ di piombo.
—	—	—	—	—	
3'	—	—	—	—	
7'	500°	1'.45"	310°	brevissimo	
—	—	—	319°	id.	
1'	—	—	319°	id.	
3'	—	—	319°	2'	
6'	500°	1'	319°	brevissimo	
—	—	—	319°	id.	
2'	500°	1'	319°	id.	

In base ai dati contenuti nella precedente tabella e rappresentati geometricamente nel modo consueto (le composizioni delle leghe mediante i punti interni di un triangolo equilatero; e le temperature mediante altezze proporzionali ad esse, prese sulle perpendicolari al piano del triangolo passanti pei punti rappresentanti le corrispondenti composizioni), abbiamo costruito il diagramma di equilibrio delle leghe ternarie studiate: di tale diagramma diamo (alla fig. 2) un disegno prospettico schematico.

Tale disegno non rappresenta — naturalmente — che una parte del diagramma completo delle leghe ternarie di rame, piombo e stagno: e, precisamente, la parte sovrastante alla porzione del triangolo di base, compresa fra i due lati corrispondenti alle leghe binarie Cu . Sn e Cu . Pb (lati uscenti dal vertice del triangolo, corrispondente al 100 °/₀ di rame) e due rette, delle quali la prima — parallela al primo lato (corrispondente alle leghe Cu Sn) — passa pel punto del secondo lato (delle leghe Cu Pb) al quale corrisponde il 20 °/₀ di piombo: mentre la seconda (parallela al secondo lato) passa pel punto (sul primo lato) che corrisponde al 24 °/₀ di stagno.

Delle cinque superficie critiche sovrapposte, che risultano dal collegamento dei punti critici di ciascuna delle cinque serie indicate nella nostra tabella, si vede subito che le ultime tre non sono che piani orizzontali distanti dalla base per lunghezze corrispondenti rispettivamente alle temperature di 770°, 500° e 319°.

Per rendere possibile il riferimento del diagramma delle leghe ternarie ai singoli diagrammi delie due serie di leghe binarie (Cu-Sn e Cu-Pb) abbiamo tracciato (in prospettiva) sulle due facce del diedro (Fig. 2) le porzioni che ne interessano dei due diagrammi delle leghe binarie: sulla faccia anteriore, quello delle leghe rame-stagno (ANZSQROP) riferito agli assi ortogonali AB e VC, e limitato alle leghe contenenti meno del 30 °/₀ di stagno: sulla faccia posteriore, quello delle leghe rame-piombo (AHILVD) riferito agli assi ortogonali AB e VD, e limitato alle leghe contenenti meno del 40 °/₀ di piombo.

La superficie che nella Fig. 2 è chiusa dalla linea AEFGH è il luogo dei punti nei quali incomincia la cristallizzazione di ogni massa fusa la cui composizione sia rappresentata da un punto che cada nell'interno del poligono formato dalla proiezione

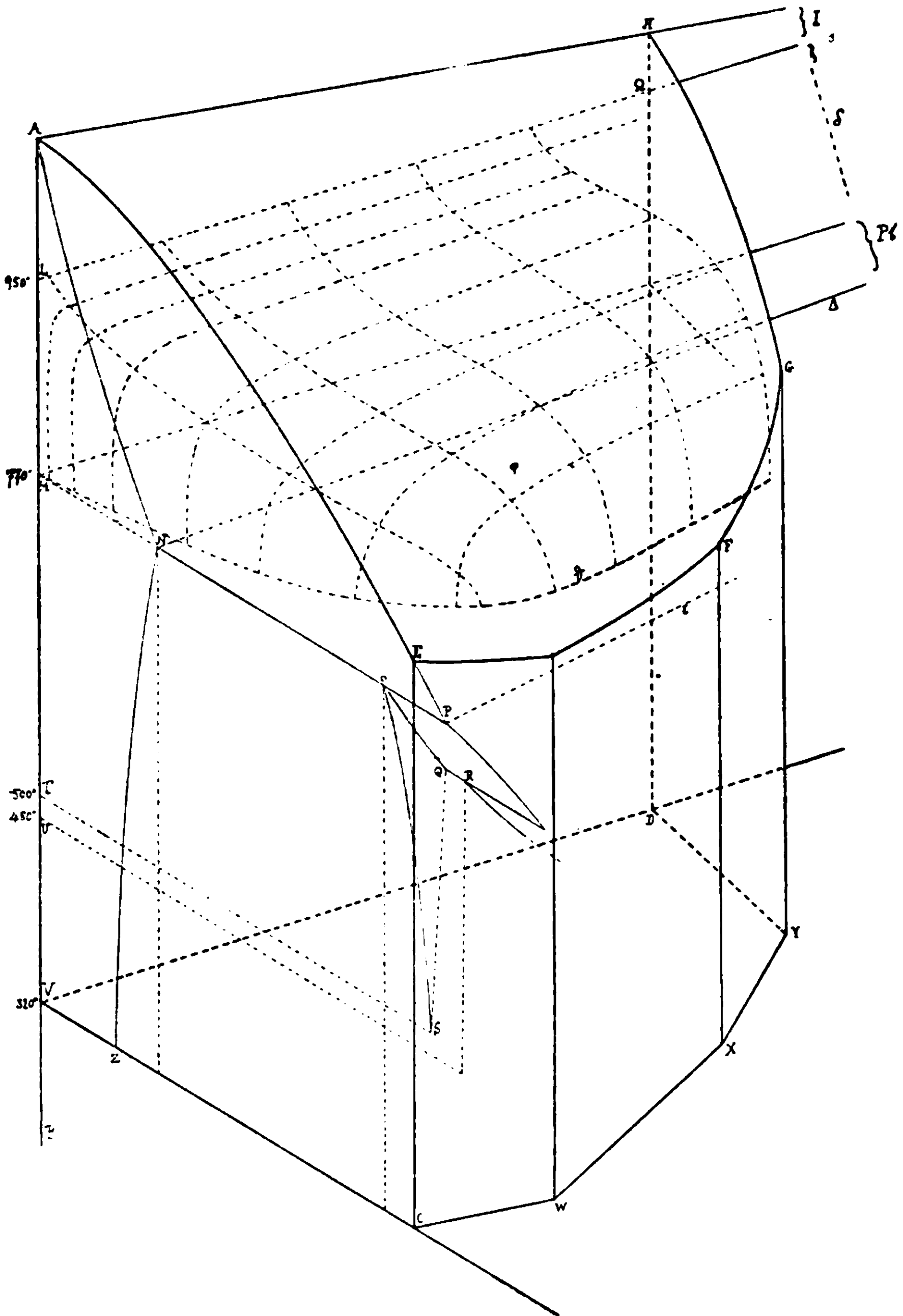



Fig. 2.

ortogonale della linea sopra indicata sulla base del modello. La continuità di tale superficie, il fatto ch'essa si raccorda senza de-

formazioue alla curva AE, lungo la quale dalle leghe binarie di rame e stagno si separa la soluzione solida α (rame-stagno) [1]; il fatto che tale superficie ha all'incirca l'abito di un cilindro generato da linee parallele alla AH, passanti per la direttrice AE; e, più ancora, l'esame microscopico delle leghe in questione (v. più avanti), dimostrano che i cristalli misti che si formano lungo questa superficie non sono altro che cristalli misti binari di rame e stagno: e precisamente i cristalli designati come « soluzione solida α » nella serie dei costituenti delle leghe binarie di rame e stagno.

Il punto rappresentativo di una data lega fusa (la cui composizione sia compresa nei limiti sopra indicati) si muove dall'alto verso il basso — durante il raffreddamento — da prima lungo una verticale passante pel punto della base che corrisponde alla composizione della lega in questione. Ma allorchè il punto ha raggiunto la prima superficie critica (AEFGH), e dalla massa fusa cominciano a separarsi i cristalli misti di rame e stagno (cristalli α), la composizione del residuo liquido comincia a variare: e — precisamente — nel senso che in esso va aumentando la concentrazione dello stagno e del piombo. Infatti è già noto, da una parte, che i cristalli misti α sono assai più poveri di stagno che non le masse fuse colle quali sono in equilibrio alle varie temperature: e d'altra parte dimostreremo fra breve in modo evidentissimo che i cristalli misti stessi, quali si separano dalle leghe ternarie rame-stagno-piombo, lungo la superficie AEFGH, non contengono piombo: talchè anche questo metallo va a mano a mano aumentando di concentrazione nel residuo liquido, col procedere della cristallizzazione. Ciò posto, è chiaro che il nostro punto rappresentativo dovrà muoversi sulla superficie AEFGH, lungo una linea che si allontana sia dalla linea AH, sia dalla linea AE: Non abbiamo — per ora — dati per stabilire con precisione per tutti i casi il decorso di tale linea: ma — pel fatto che durante la cristallizzazione un po' di stagno si solidifica insieme al rame (allo stato di soluzione solida), mentre tutto il piombo rimane allo stato liquido — possiamo stabilire che la nostra linea di cristallizzazione cadrà tutta nell'interno del diedro

[1] V. Giolitti e Tavanti, l. c.

formato dal piano AHIL (delle leghe rame-piombo), e dal piano passante per lo spigolo AB del diagramma e per la verticale lungo la quale ha cominciato il movimento del punto rappresentativo. Se il rame si separasse libero anche dallo stagno, la linea di cristallizzazione non sarebbe che l'intersezione del secondo piano or ora definito, colla superficie AEFGH.

Il percorso del punto rappresentativo, che si compie lungo la prima superficie critica, corrisponde, sulle curve di raffreddamento, all'intervallo compreso fra il primo ed il secondo punto critico (I e II della tabella II).

Ora, il significato del secondo punto critico, i cui valori per le leghe di varia composizione (colonna II della tabella), collegati fra di loro, generano la seconda superficie critica del diagramma (L$\varphi\Omega$ nella fig. 2), non può essere dubbio. Basta — per chiarirlo — osservare che la suddetta superficie si raccorda in modo continuo alla retta LΩI del diagramma delle leghe binarie di piombo e rame: i cui punti corrispondono alle temperature alle quali ha luogo la scissione del residuo liquido in due soluzioni sature distinte per ciascuna delle leghe contenenti meno del 40 °/₀ di piombo (V. più indietro). Ed infatti, come il punto rappresentativo per leghe binarie rame-piombo si muove lungo la AHI, fino al incontrare (in I) la curva che delimita la lacuna di miscibilità dei due metalli allo stato liquido, così il punto rappresentativo delle leghe ternarie che ora consideriamo, si muove lungo la superficie AEFGH, secondo la linea alla quale abbiamo accennato poco fa, fino a che incontra la superficie racchiudente lo spazio nel quale la miscibilità dei tre metalli allo stato liquido è incompleta: e, da questo punto — al quale corrisponderà, nelle curve di raffreddamento, un gomito (2° punto critico) — in poi, esso continuerà a muoversi lungo l'intersezione della superficie AEFGH, colla superficie di miscibilità incompleta [1], mentre il residuo liquido si scinderà in due strati, segregando una seconda miscela fusa (accanto alla prima, la cui composizione varia luugo la linea d'intersezione delle due superficie or ora accennate), a

[1] Come è noto questa seconda superficie non può tracciarsi per punti mediante l'analisi termica: possiamo soltanto affermare che essa passa pel punto I, e taglia la superficie AEFGH lungo la stessa curva che rappresenta la sua intersezione colla seconda superficie critica L$\varphi\Omega$.

mano a mano che continuano a cristallizzare nuove quantità di cristalli misti binari α. Ciò spiega subito perchè i secondi punti critici. che per le leghe binarie di rame e piombo (punti della retta L Ω I) appaiono come *arresti* nelle curve di raffreddamento, appaiono invece come semplici *gomiti* nelle curve di raffreddamento delle leghe ternarie (punti della superficie L φ Ω). Infatti, mentre nelle leghe binarie di piombo e rame la curva di separazione del rame (AHI) incontra la curva che limita il campo di miscibilità incompleta allo stato liquido nel punto I, nel quale la ulteriore separazione del rame solido procede *isotermicamente* di pari passo colla formazione della seconda miscela liquida (corrispondente al punto E, del diagramma delle leghe binarie CuPb, della fig. 1), nelle leghe ternarie la superficie di cristallizzazione incipiente taglia la superficie limite della miscibilità incompleta allo stato liquido lungo una *curva*. Quindi i secondi punti critici delle nostre leghe ternarie non rappresentano se non il passaggio dei punti rappresentativi delle varie leghe. dal movimento libero sulla superficie AEFGH. al movimento lungo la curva sopra indicata: così che nelle curve di raffreddamento delle leghe ternarie. tali punti corrisponderanno a semplici cambiamenti di direzione (« gomiti ») dovuti alla differenza fra la quantità di calore che si svolge nella semplice cristallizzazione della soluzione solida binaria α lungo la superficie AEFGH, e quella che si svolge quando a tale cristallizzazione si aggiunge la segregazione della seconda miscela liquida satura.

La concentrazione dello stagno nella soluzione solida che si separa durante i processi sopra indicati — prima lungo la superficie AEFGH, e poi lungo l'intersezione di questa colla superficie di miscibilità incompleta — aumenta a mano a mano che la cristallizzazione procede in modo che le porzioni della soluzione α che ogni istante cristallizzano sono in equilibrio di concentrazione col residuo liquido alla temperatura di cristallizzazione. Ora è noto che per le leghe binarie di rame e stagno, la continuità di questo processo è interrotta allorchè la temperatura ha raggiunto il valore di circa 770°-780°, pel fatto che i cristalli misti α che a questa temperatura sono in equilibrio di concentrazione col residuo liquido, sono *saturi*: talchè a questo punto essi cominciano a reagire col residuo liquido, trasformandosi nella seconda solu-

zione solida β; e ciò fino ad esaurimento del residuo liquido — se la concentrazione totale dello stagno della lega era inferiore a quella della soluzione solida β (22 % circa) — o dei cristalli misti α — se tale concentrazione era superiore al 22 %. Ora è chiaro — e vedremo che l'esame microscopico lo conferma pienamente — che tale è appunto il fenomeno che, anche nelle nostre leghe ternarie, dà luogo all'arresto che si verifica a 770° C nelle curve di raffreddamento. Il fatto, poi, che la trasformazione che si compie a 770° in tutte le nostre leghe ternarie ha luogo *isotermicamente* (« arresto » nel raffreddamento) e si verifica sempre alla stessa temperatura (entro i limiti degli errori sperimentali) per tutte le leghe comprese in un certo campo, indipendentemente dalla loro composizione, è la prova più evidente che i cristalli misti α che si separano lungo la superficie AEFGH, dalle leghe *ternarie*, non contengono piombo.

Ciò ne permette di stabilire che la terza superficie critica (formata dai punti della 9ª colonna della tabella II. e avente l'abito — almeno pel primo tratto da noi studiato — di un piano orizzontale) è limitata da un lato dall'intersezione col piano delle leghe binarie rame stagno. e dall'altro dall'intersezione col piano verticale che congiunge il punto N (punto di saturazione dei cristalli misti α nelle leghe binarie di rame e stagno) collo spigolo verticale corrispondente ai piombo puro. nelle leghe ternarie. Infatti è chiaro che — poichè i cristalli misti che si separano dalle leghe ternarie non contengono piombo — la loro composizione al punto di saturazione è indipendente dal tenore in piombo della lega ternaria dalla quale si separano, e deve quindi essere rappresentata nel diagramma di tali leghe dai punti corrispondenti ad un rapporto fra le concentrazioni dei rame e dello stagno, costante ed uguale a quello del punto N: ora tali punti sono precisamente sull'orizzontale sopra indicata. congiungente N col vertice corrispondente al piombo puro.

Questa conclusione è poi completamente confermata dall'andamento della superficie della durata della trasformazione a 770°. quale può facilmente tracciarsi in base ai dati contenuti nella decima colonna della tabella II. Tale superficie taglia — come si vede chiaramente nella Fig. 3. qui accanto [1] — il piano orizzon-

[1] Nella Fig. 3 sono riportati nel solito modo i punti corrispondenti alla composizione delle varie leghe studiate. Su questi punti sono stat. ele-

tale per N, appunto lungo la linea sopra definita uscente da N (linea AB nella Fig. 3). Talchè, invertendo il ragionamento, quest'ultimo fatto costituisce la terza conferma dell'assenza del piombo nei cristalli misti α che si separano dalle leghe ternarie.

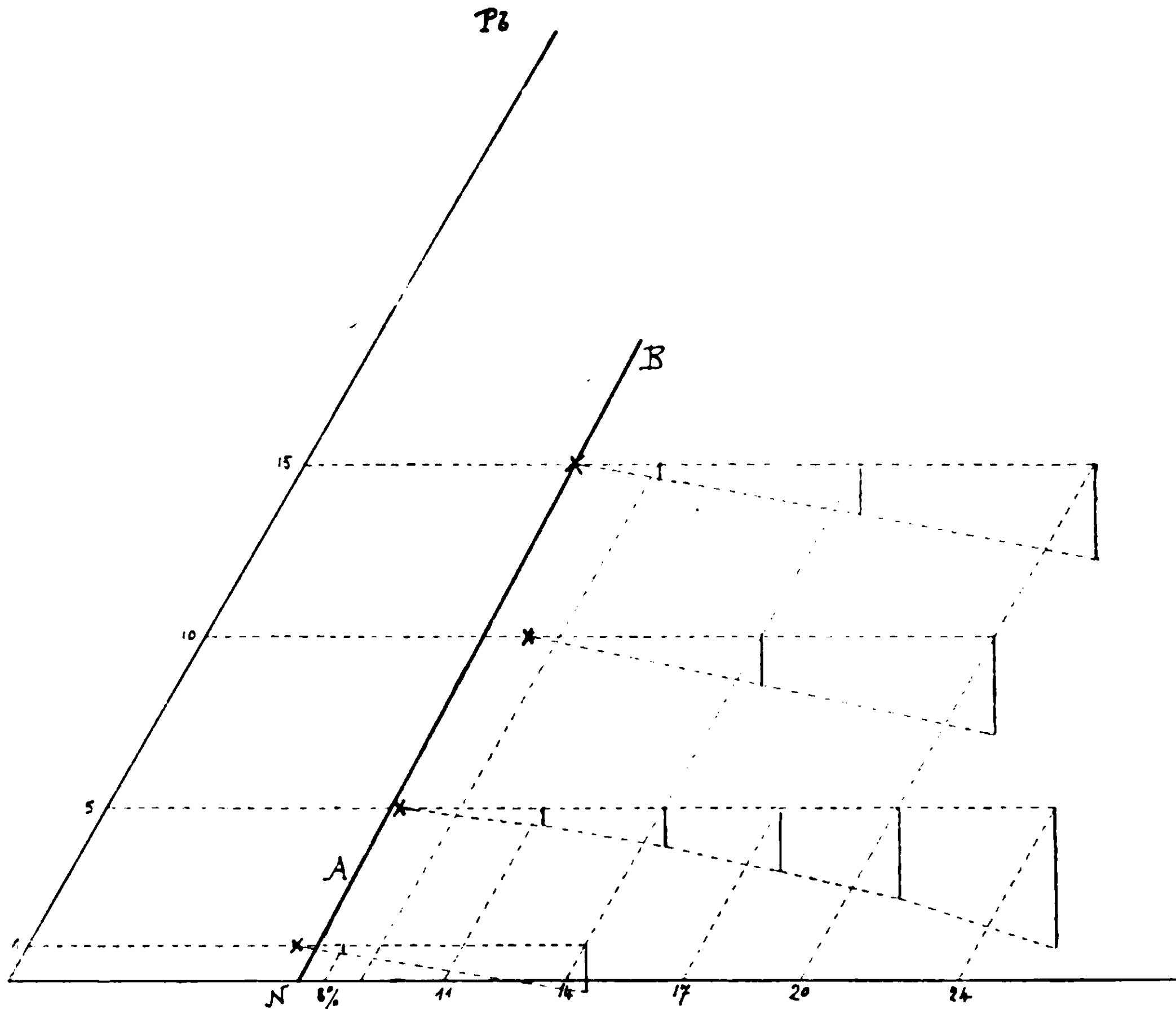



FIG. 3.

vati segmenti perpendicolari al piano del disegno, (piano orizzontale per N nella fig. 2), di lunghezza proporzionale alle durate dei corrispondenti arresti osservati nelle curve di raffreddamento (V. Tab. II — 10ª colonna —) Scelti vari sistemi di punti collocati sulle stesse rette, si sono supposti ribaltati sul piano del disegno i piani verticali per esse. E' evidente allora che l'intersezione della congiungente il sistema di punti in questione colla congiungente delle estremità dei segmenti verticali così ribaltati, è un punto della curva intersezione del piano orizzontale per N colla superficie delle durate della trasformazione isoterma a 770°, nel significato introdotto dal Tammann. In questo modo appunto e stata tracciata la linea AB.

Ciò posto, e tornando al movimento del punto rappresentativo delle varie leghe durante il raffreddamento (movimento che avevamo seguìto lungo la superficie AEFGH e lungo la curva di intersezione — che per brevità chiameremo δ — della superficie stessa colla superficie di miscibilità incompleta dei tre metalli allo stato liquido) vediamo che tale movimento dovrà subire un arresto alla temperatura alla quale la curva tracciata dal punto rappresentativo lungo la superficie della cristallizzazione incipiente (AEFGH) taglierà la superficie orizzontale passante per N: cioè alla temperatura di 770° C. Tale arresto — dovuto, come già vedemmo, alla trasformazione isoterma che a quella temperatura i cristalli misti binarî α subiscono, reagendo col residuo liquido per trasformarsi in cristalli misti della serie β — si verificherà, naturalmente, solo per quelle leghe per le quali i critalli misti α che si separano possono raggiungere il limite di saturazione (N): ossia per quelle leghe ternarie la cui composizione è rappresentata da punti situati a destra (per chi osserva il diagramma della fig. 2) della linea N Δ, la cui posizione abbiamo sopra definita. Ciò è confermato pienamente dall'esame dei numeri della 9ª colonna della tabella II.

Stabilito così il significato delle tre prime superficie critiche delle nostre leghe ternarie, vediamo quali deduzioni possano trarsi, dalle nostre osservazioni, intorno alla forma di tali superficie ed alle loro reciproche relazioni. E' facile, intanto, riconoscere subito come il movimento del punto rappresentativo delle leghe comprese nel campo AEFGH, durante il raffreddamento, possa compiersi in due modi ben distinti, a seconda della composizione iniziale della lega studiata. Sappiamo, infatti, che la superficie di cristallizzazione della soluzione solida (AEFGH, e prolungamento) taglia, da un lato la superficie di formazione della soluzione solida β (piano orizzontale per N) lungo un tratto di curva uscente da P, luogo dei punti analoghi al punto P stesso (indicheremo questa curva con ε); e dall'altro taglia la superficie che delimita il campo di miscibilità incompleta dei tre metalli allo stato liquido, secondo una curva (che abbiamo chiamato δ, senza tracciarla nella figura), uscente dal punto I, e formante il luogo dei punti analoghi al punto I stesso. Le due curve così generate si tagliano in un punto, che chiamaremo Φ (non indicato nella figura).

Ciò posto, è evidente che nel movimento del punto rappresentativo lungo la superficie di cristallizzazione incipiente (AEFGH), possono darsi due casi distinti, a seconda che la curva lungo la quale il punto si muove (curva del cui decorso abbiamo parlato più sopra) va a tagliare l'una o l'altra delle due curve or ora definite (ε e ζ).

Nel primo caso, allorchè il punto rappresentativo, nel suo movimento lungo la superficie AEFGH, avrà incontrato la curva intersezione della superficie stessa colla terza superficie critica (piano orizzontale per N), i cristalli misti α cominceranno senz'altro a reagire col residuo liquido, assorbendone lo stagno per trasformarsi in cristalli misti β (con reazione analoga a quella che si compie in P pei bronzi binari), ed il nostro punto rappresentativo continuerà il suo movimento (a temperatura costante, perchè sempre sul piano orizzontale per N) lungo la curva ε, uscente da P; e cio fino a che non abbia raggiunto il punto (che abbiamo chiamato Φ) nel quale la curva ε taglia la curva ζ (uscente da I) che abbiamo sopra definita. Il punto Φ è — per la sua stessa definizione — un punto quadruplo, nel quale il punto rappresentativo si arresta, fino a che non si siano compiute totalmente le reazioni caratteristiche (che abbiamo già indicate) delle due curve ε ζ: e — precisamente — la formazione dei cristalli misti β dalla reazione dei cristalli α col residuo liquido, per la curva ε; e la segregazione della seconda miscela liquida ricca di piombo, per la curva ζ. E' dunque evidente che le curve di raffreddamento delle leghe per le quali si verifica questo primo caso non presenteranno il gomito corrispondente ai punti della seconda superficie critica (incontro della curva di cristallizzazione colla curva ζ). ma un solo arresto a 770°, corrispondente insieme al movimento del punto rappresentativo lungo l'isoterma ed al suo arresto nel punto Φ.

Nel secondo caso, invece, incomincerà da prima la segregazione della seconda miscela liquida ricca di piombo, a cominciare dal punto nel quale la curva lungo la quale il punto rappresentativo si muove sulla superficie AEFGH, taglia la curva ζ (uscente da I): poi al di là di questo punto — corrispondente al secondo *gomito* della curva di raffreddamento — la cristallizzazione (accompagnata dalla segregazione sopra indicata) proseguirà lungo

la curva δ, fino a che nel punto Φ (terzo punto critico) si compieranno ancora insieme, isotermicamente — come nel primo caso — le due reazioni caratteristiche delle due curve δ ed ε.

E' ben chiaro come non possiamo avere. finora, dati sufficienti per stabilire « a priori » per quali delle leghe ternarie debba verificarsi l'uno e per quali l'altro dei due casi che abbiamo analizzati: e ciò perchè — come abbiamo già detto — ne mancano i dati per stabilire a priori per ciascuna di tali leghe il decorso della curva di cristallizzazione lungo la prima superficie critica.

Abbiamo invece un criterio sperimentale assai semplice per decidere la questione. Basta, infatti, osservare che — per quanto abbiamo detto poco fa — tutte le leghe per le quali la cristallizzazione si compie nel secondo modo, presentano nelle loro ourve di raffreddamento il gomito corrispondente alla seconda superficie critica; mentre tale gomito non appare per tutte quelle che cristallizzano secondo il primo tipo. Riferendoci al nostro diagramma, le leghe per le quali la cristallizzazione si compie nella seconda maniera, sono quelle la cui composizione è compresa nel campo delimitato dalla retta delle leghe binarie rame-piombo e dalla proiezione sul triangolo di base, della intersezione della seconda superficie critica colla terza. L'andamento generale della seconda superficie critica quale risulta dai nostri dati sperimentali ci permette di determinare con una certa sicurezza (¹) la sua intersezione colla terza superficie critica (piano orizzontale per N) per le leghe contenenti più del 7-8 % di piombo. Tale tratto d'intersezione abbiamo indicato nella fig. 2 col tratto di linea più grosso ϑ.

Per le leghe contenenti meno del 5 % di piombo, i « gomiti « che nelle curve di raffreddamento corrispondono ai punti della seconda superficie critica, sono troppo poco accentuati (a causa della piccola quantità di miscela liquida ricca di piombo che comincia a segregarsi alle temperature ad essi corrispondenti) perchè sia possibile determinarli sperimentalmente. Così che non abbiamo potuto tracciare il prolungamento, verso sinistra, della

(¹) Quando si faccia astrazione dalle inesattezze prodotte dagli inevitabili fenomeni di equilibrio incompleto fra cristalli misti e residuo liquido, dovuti all'insufficiente lentezza del raffreddamento.

curva ϑ: pur sapendo (come è facile capire) ch'essa deve raggiungere il punto M. — L' « abito » complessivo della seconda superficie critica deve essere all'incirca quello indicato nella fig. 2 mediante le linee tratteggiate sottili, corrispondenti a paralleli della superficie stessa.

Dai significato che abbiamo stabilito spettare alla terza superficie critica (piano orizzontale a 770°) risulta subito chiaramente il significato che deve necessariamente attribuirsi alla quarta superficie critica (piano orizzontale a 550° — corrispondente ai punti critici dell'undicesima colonna della tabella II).

E' infatti evidente che gli arresti che si verificano a 500° nelle curve di raffreddamento delle leghe nelle quali il precedente arresto a 770° ha dimostrato la formazione della soluzione solida β, sono dovuti alla formazione nel « solidus » dello stesso eutectico binario (rame-stagno) al 26 % di stagno, che si forma nelle leghe binarie di rame e stagno all'incontro della seconda curva limite della prima lacuna di miscibilità allo stato solido, (nel nostro diagramma, OS), colla prima curva limite della seconda di tali lacune (nel nostro diagramma: QS). La temperatura costante alla quale si presenta il quarto punto critico per le leghe di varia composizione, e il fatto che esso appare soltanto per le leghe che presentano il 3°, conferma l'interpretazione che avevamo dato della terza superficie critica, e prova ancor meglio che la soluzione solida α che cristallizza per prima dalle leghe ternarie della serie che noi consideriamo, non contiene piombo. Quanto al fatto che per le leghe di composizione più prossime alla linea N Δ, non si manifesta il quarto punto critico, esso è dovuto soltanto alla piccola quantità di calore che si svolge nella formazione dell'eutectico S: è noto che ciò si verifica anche nelle leghe binarie di rame e stagno.

Se, infine, ricerchiamo come debba interpretarsi la quinta superficie critica (valori della 13ª colonna della nostra tabella) corrispondente ad una trasformazione isoterma, la quale si verifica a temperatura costante (circa 319°) per leghe di varia composizione, vediamo subito che, in base a queste caratteristiche, e tenendo conto di tutto quanto abbiamo detto prima, dobbiamo ritenere che gli arresti nelle curve di raffreddamento, corrispondenti ai punti di questa superficie, siano dovuti alla solidificazione del piombo

separatosi dalle varie leghe fuse, lungo la superficie di miscibilità incompleta dei tre metalli allo stato liquido.

Ciò posto, riproduciamo le micrografie di due delle leghe ternarie che abbiamo studiate, per far vedere come la loro struttura confermi l'interpretazione che abbiamo data dei vari elementi del diagramma di equilibrio. Ci limitiamo a riprodurre le micrografie di due sole leghe, perchè l'osservazione dimostra — ciò che. del resto, poteva facilmente prevedersi — come due *tipi* differenti di struttura si presentino soltanto in corrispondenza dei due diversi andamenti della cristallizzazione, che abbiamo sopra definiti per le leghe nelle quali appare la soluzione solida β. Per tutte le leghe, invece, nelle quali non si supera il limite di saturazione della soluzione α [1], la struttura è del tutto analoga a quella (già esaminata da parecchi sperimentatori) delle leghe binarie di rame e piombo. In esse il piombo libero riempie gli interstizi dei cristalli misti α [2].

Limitandoci, quindi, alle leghe nelle quali appare la soluzione solida β (contenenti, cioè, quantità di stagno superiori a quelle corrispondenti ai punti della linea N Δ del diagramma della fig. 2), abbiamo già detto che la loro cristallizzazione si compie in modo diverso, a seconda che la loro composizione corrisponde a punti che cadono all'interno o all'esterno della curva ϑ, intersezione della seconda colla terza superficie critica. E' facile prevedere come nei due casi anche la struttura delle leghe debba essere differente.

Infatti, nel primo caso — nel quale abbiamo veduto che la linea percorsa durante il raffreddamento dal punto rappresentativo incontra da prima la curva δ, corrispondente al limite della miscibilità completa allo stato liquido, e poi si muove lungo tale linea, mentre si vanno contemporaneamente segregando i cristalli misti α ed il liquido ricco di piombo: e soltanto *dopo* tale percorso incontra la curva ε nel punto Φ, nel quale comincia a formarsi la

[1] Cioè — per quanto riguarda il campo da noi esaminato — le leghe contenenti meno del 7 % di stagno, per le quali non si verifica l'arresto di temperatura a 770°, corrispondente alla formazione della soluzione solida β.

[2] Non riteniamo necessario riprodurre micrografie di leghe di questa serie, poichè di esse sono contenute numerose riproduzioni nei lavori di altri sperimentatori: ad esempio nel lavoro, già citato, dello Charpy, sui bronzi al piombo.

soluzione solida β — è chiaro che nella lega raffreddata dovrà apparire il piombo libero *misto* alle masse di soluzione solida.

Ciò risulta appunto evidente nel fotogramma 1 della tavola qui unita, il quale corrisponde alla lega n. 23 della nostra tabella II — (14 % Su: 15 % Pb — Attacco all'acido nitrico al 50 % — Ingrand. 200 diam.).

In tale lega (la quale appartiene al 1° tipo, poichè nella sua curva di raffreddamento si presenta il secondo gomito) si vedono le masse nere di piombo « inglobate » nella soluzione solida α.

Nel secondo caso invece — nel quale il punto rappresentativo incontra *prima* la linea ε, corrispondente alla formazione delia solida β: nè incontra la linea δ se non *dopo* essersi mosso lungo la ε stessa — è chiaro che il piombo libero dovrà trovarsi inglobato nella soluzione β.

Ciò appare, infatti, in modo evidente nel fotogramma 2. corrispondente alla lega 13ª della nostra tabella II (24 % Sn: 5 % Pb. Attacco all'acido nitrico al 50 %. Ingrand 200 diam.). In questa lega (la quale appartiene al 2° tipo, poichè la sua curva dì raffreddamento non presenta il 2° gomito) si vedono le masse nere di piombo (più piccole che non nella precedente a causa della minor quantità di piombo in essa contenuta) sparse nei lembi chiari (striati dall'eutectico) della soluzione solida β.

Gli stessi tipi di struttura si ritrovano in tutte le altre leghe ternarie da noi considerate: in esse appare sempre il piombo libero inglobato nella soluzione α, o nella soluzione β. a seconda che la lega appartiene — per la sua composizione — al primo o al secondo gruppo. Le varie leghe dello stesso gruppo differiscono fra loro soltanto per le diverse proporzioni dei loro costituenti: e, cioè, della soluzione α, della soluzione β (cogli eutectici ai quali essa dà luogo, secondo i processi già studiati per le leghe binarie di rame e stagno) e del piombo libero.

Stabilite le condizioni di equilibrio [1] e la struttura delle le-

[1] Come risulta dai dati riferiti nel corso della presente memoria, ci siamo limitati a studiare le leghe di piombo, rame e stagno nei casi in cui la lentezza del raffreddamento fosse sufficiente a garantirci di aver raggiunto *praticamente* le condizioni di equilibrio completo. Abbiamo ora in corso ricerche più estese sulle stesse leghe, dirette a studiare (per mezzo di processi

ghe ternarie di rame stagno e piombo, abbiamo iniziato una serie di ricerche sulle loro proprietà meccaniche. Riservandoci di pubblicare in seguito tali ricerche — le quali richiederanno un tempo abbastanza lungo per essere completate, sopra tutto per quanto riguarda le proprietà meccaniche dei bronzi al piombo temprati in varie condizioni — riferiamo nella seguente tabella (Tab. III), a complemento dei dati sopra riferiti, i risultati di una prima serie di saggi di durezza, eseguiti secondo il metodo di Brinell sulle leghe binarie e ternarie delle quali ci siamo occupati nelle pagine precedenti.

TABELLA III.

Numero d'ordine	Composizione della lega		Numero di durezza	Numero d'ordine	Composizione della lega		Numero di durezza
	Sn %	Pb %			Sn %	Pb %	
1	4,5	0	49	17	4	6.9	46
2	8,8	0	63	18	8	6,9	59
3	16.3	0	77	19	13.9	7.0	80
4	25,9	0	230	20	2,4	10,6	39
5	0	10	27.2	21	8	10.4	48
6	0	20	23,8	22	13.9	10.4	86
7	0	40	13.8	23	4.1	14.12	39
8	4.1	0,95	57	24	9,2	15.3	57
9	8.1	1,1	67	25	19.8	5.0	130
10	14,1	1.15	83	26	20,4	8.8	130
11	3.9	3	46	27	21,5	8,05	150
12	7.8	3.2	61	28	11.0	5.0	70
13	13.9	3.1	83	29	17	5.0	109
14	3.99	5,0	46	30	5	20	44
15	8,0	5,0	61	31	24	5	182
16	13.7	5.1	93	32	12	20	70

di « tempra » più o meno rapida) i fenomeni di equilibrio incompleto i quali hanno per queste leghe — come per quelle binarie di rame e stagno — una notevolissima entità.

I saggi furono eseguiti colla sfera di 10 mm. di diametro sotto una pressione costante di 500 chilogrammi: i numeri di durezza furono calcolati secondo la solita formula di Brinell.

In base ai risultati riferiti nella tabella precedente abbiamo costruito un modello in gesso del quale diamo la riproduzione fotografica nella Tavola unita.

In tale modello le altezze dei segmenti tagliati dalla superficie superiore sulle perpendicolari al piano di base, sono proporzionali ai numeri di durezza delle varie leghe, la cui composizione corrisponde — nel solito modo — ai punti del triangolo di base dai quali sono elevate le perpendicolari suddette. Nel nostro modello la faccia anteriore (scura) corrisponde alle leghe binarie di rame e stagno (n. 1-4 della tabella III): la faccia a sinistra (chiara), alle leghe binarie di rame e piombo (n. 5-7 della tabella III): lo spigolo formato da queste due facce corrisponde al rame puro.

Dall'esame del modello e dei numeri della tabella III — i quali (appunto per rendere più facili i confronti) si riferiscono a varie serie di leghe ternarie, in ciascuna delle quali si è fatta variare la percentuale del piombo, mantenendo quanto più costante fosse possibile quella dello stagno, risulta che la presenza del piombo non modifica notevolmente la durezza delle leghe di rame e stagno, contenenti meno del 14 % di stagno. Per questa serie di leghe, la diminuzione della durezza dovuta al piombo, non è notevole se non quando la proporzione del piombo superi il 10 %. Questo risultato si discosta un po' da quelli ottenuti dal Guillet (l. c.); egli, infatti, dice che la durezza delle leghe ternarie di rame, stagno e piombo, diminuisce rapidamente coll'aumentare del loro tenore in piombo allorchè tale tenore comincia a superare il valore del 3 %: ma resta poi costante quando si oltrepassi il limite del 7 % di piombo ([1]).

([1]) Il Guillet spiega quest'ultima osservazione supponendo che — a causa dei fenomeni di liquazione che si verificano nei bronzi al piombo — il piombo stesso si accumuli nelle zone esterne e alla base dei lingotti, mantenendosi, nelle zone centrali di questi, ad una concentrazione pari al 7 %, anche quando la sua proporzione complessiva nella lega fusa superi questo valore; e, poichè è appunto dal centro del lingotto che si prelevano le provette pei saggi meccanici, la supposizione del Guillet spiegherebbe la costanza dei risultati delle prove meccaniche eseguite sulle leghe di composizione diversa, contenenti più del 7 % di piombo.

Lasciando anche da parte la considerazione che alcune analisi chimiche

E' bene, però, tener presente che il Guillet sperimentava con leghe contenenti anche piccole quantità di zinco, e limitò le sue ricerche a leghe nelle quali la percentuale dello stagno si allontanava di poco dal 10 % (tra l'8,52 % od il 10,28 %).

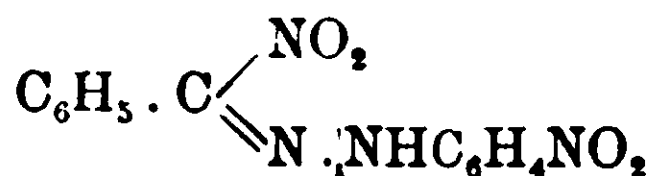
Per le leghe contenenti più del 14 % di stagno, e sopra tutto per le leghe contenenti poco piombo (meno del 5-6 %), la durezza diminuisce invece rapidamente coll'aumentare del tenore in piombo. Questa osservazione può accordarsi bene col fatto (che abbiamo già dimostrato) che in queste leghe (e specialmente allorchè la proporzione del piombo non supera il 5-6 % [1]) il piombo libero va a raccogliersi quasi totalmente nella soluzione solida β (v. Fot. 2), contribuendo così a diminuire la durezza appunto di quel costituente che ha in modo prevalente la funzione di impartire tale proprietà a queste leghe.

Azione dell'ammoniaca sul p-nitrofenildrazone della fenilnitroformaldeide.

Nota di G. PONZIO.

(Giunta il 12 ottobre 1909).

Secondo Bamberger e Grob [2] il p-nitrofenilidrazone delia fenilnitroformaldeide

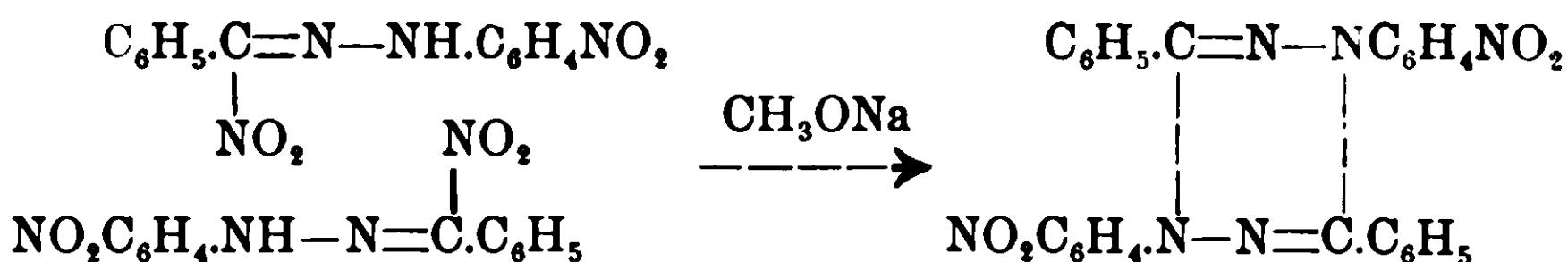
$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \nearrow NO_2 \\ \searrow N . NHC_6H_4NO_2 \end{matrix}$$

si trasforma per azione del metilato sodico in di-p-dinitrotetrafeniltetrazolina

---

eseguite sulle provette stesse adoperate pei saggi meccanici avrebbero permesso di stabilire, o meno, l'esattezza dell'ipotesi del Guillet; sta il fatto che i risultati delle nostre analisi (v. Tabella II — colonne quinta e sesta) non conducono ad ammettere, nemmeno per le leghe contenenti oltre il 12 % di piombo, fenomeni di liquazione così intensi come li supporebbe il Guillet. Del resto alla stessa conclusione conduce l'esame microscopico di tutta la sezione longitudinale dei vari lingotti.

[1] Nel qual caso la solidificazione della lega avviene nettamente secondo il processo che abbiamo indicato come « primo tipo ».

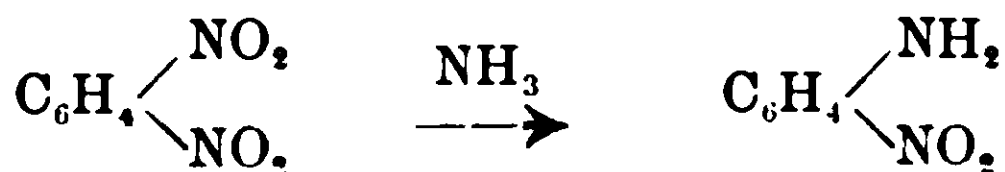
[2] Berichte, *34*, 532 (1901).

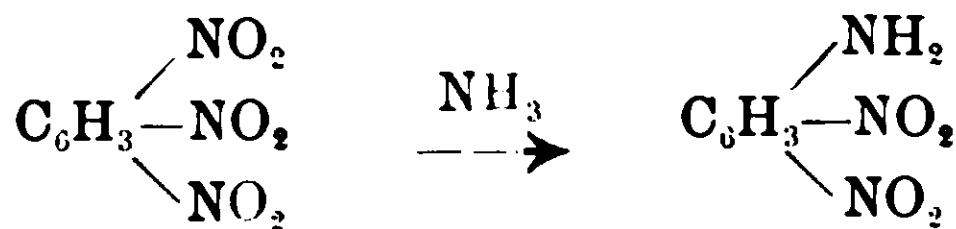
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C{=}N{-}NH.C_6H_4NO_2 & & C_6H_5.C{=}N{-}NC_6H_4NO_2 \\ | \quad\quad\quad\quad\quad & \xrightarrow{CH_3ONa} & | \quad\quad\quad | \\ NO_2 \quad\quad NO_2 & & | \quad\quad\quad | \\ | & & | \quad\quad\quad | \\ NO_2C_6H_4.NH{-}N{=}C.C_6H_5 & & NO_2C_6H_4.N{-}N{=}C.C_6H_5 \end{array}$$

La stessa reazione, che consiste nell'eliminazione di due molecole di acido nitroso da due molecole di idrazone e nell'unione dei due residui, ha pure luogo colla potassa alcoolica; per contro. come risulta dalle esperienze che ora riferisco, l'ammoniaca alcoolica agisce in tutt'altro modo, dando essenzialmente origine ad un composto $C_{13}H_{12}N_4O_2$ il quale differisce dall'idrazone primitivo soltanto per contenere un amidogruppo al posto di un nitrogruppo.

Ora, data la struttura del p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide, appare evidente che il gruppo NH_2 può sostituire tanto il gruppo NO_2 unito al nucleo benzolico in posizione para, quanto quello legato direttamente all'atomo di carbonio alifatico. Nel primo caso il composto risultante dovrebbe essere il p-amidofenilidrazone della fenilnitroformaldeide

$$C_6H_5 . C \begin{cases} NO_2 \\ N . NH . C_6H_4NO_2 \end{cases} \xrightarrow{NH_3} C_6H_5 . C \begin{cases} NO_2 \\ N . NH . C_6H_4NH_2 \end{cases}$$

ma questa reazione appare subito poco probabile, poichè, se è vero che la sostituzione del nitrogruppo coll'amidogruppo, cioè il passaggio da un nitroderivato ad un amidoderivato per mezzo dell'ammoniaca alcoolica, è già stata effettuata, p. es.. da Laubenheimer ([1]), il quale ottenne l'o-nitranilina dell'o-dinitrobenzolo

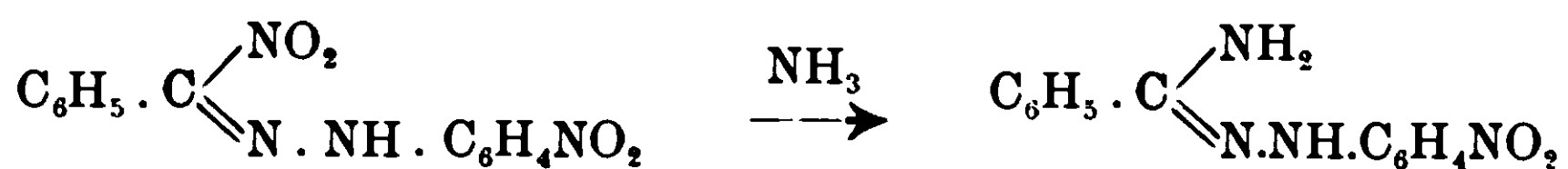
$$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ NO_2 \end{cases} \xrightarrow{NH_3} C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ NO_2 \end{cases}$$

da Hepp ([2]). che ottenne la 1-2-4-dinitranilina dall'1,2,4-trinitrobenzolo

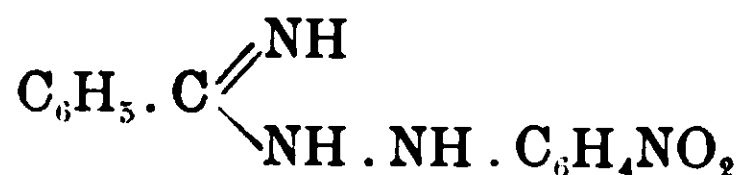
$$C_6H_3 \begin{cases} NO_2 \\ NO_2 \\ NO_2 \end{cases} \xrightarrow{NH_3} C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \\ NO_2 \\ NO_2 \end{cases}$$

e da altri. bisogna tuttavia notare che, nei casi finora conosciuti

(1) Berichte, *11*, 1155 (1878).
(2) Annalen, *215*, 362 (1882).

si parte sempre da orto-polinitroderivati del nucleo benzolico e mai da mononitroderivati.

Le proprietà del composto da me ottenuto (capacità di formare sali molto stabili, di dare un triazolo per azione dell'anidride acetica, ecc.) e la formazione contemporanea di un po' di di-p-dinitro-tetrafeniltetrazolina (nella quale i nitrogruppi sono indubbiamente legati ai nuclei benzolici) dimostrano invece che *il nitrogruppo sostituito dall'amidogruppo è quello direttamente legato all'atomo di carbonio alifatico* e che l'ammoniaca alcoolica agendo sul p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide lo trasforma, per la maggior parte, in p-nitrofenilidrazone della fenilamidoformaldeide.

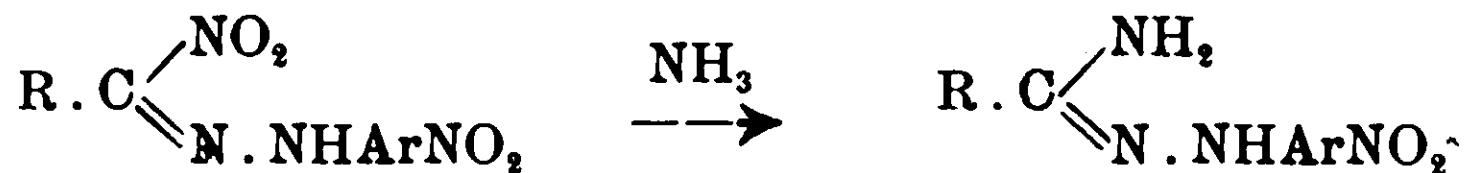
$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NH . C_6H_4NO_2\end{matrix} \xrightarrow{NH_3} C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N.NH.C_6H_4NO_2\end{matrix}$$

Quest'ultimo può anche esser considerato come p-nitrofenilidrazone-amido-fenil-metano, ma. per seguire la nomenclatura più comune, lo chiamerò d'ora innanzi *benzenil-p-nitrofenilidrazidina*, malgrado che la formola amidrazonica che io adotto, ne spieghi, meglio di quella tautomera idrazidinica

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH . NH . C_6H_4NO_2\end{matrix}$$

il modo di formazione.

Le idrazidine sostituite $R . C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NHAr\end{matrix}$, si possono considerare come i prodotti di riduzione degli idrazoni delle nitroaldeidi $R . C\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NHAr\end{matrix}$, ma i tentativi fatti da Bamberger e Frei [1] per passare da questi ultimi composti alle idrazidine per mezzo di riducenti, hanno condotto, come è noto, alle corrispondenti idrazoaldossime $R . C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NOH \\ \diagdown NH . NHAr\end{matrix}$. cosicchè, per preparare le idrazidine sostituite bisogna ricorrere al metodo di Wosvinkel [2] che consiste nel far agire le idrazine sostituite sugli imidoeteri.

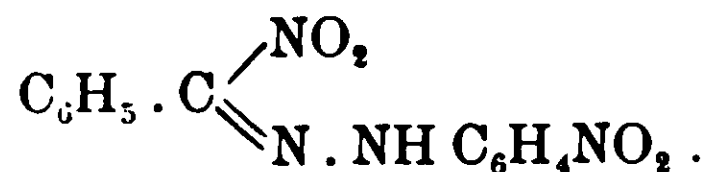
(1) Berichte, *35*, 1084 (1902).
(2) Berichte, *36*, 2483 (1903).

Ora, se, come ritengo, la reazione da me osservata per il p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide è di applicazione generale, essa rappresenterà un metodo nuovo e molto semplice di preparazione delle idrazidine sostituite dai nitroidrazoni delle nitroaldeidi mediante l'ammoniaca alcoolica

$$R.C\begin{matrix}\nearrow NO_2\\ \searrow N.NHArNO_2\end{matrix} \xrightarrow{NH_3} R.C\begin{matrix}\nearrow NH_2\\ \searrow N.NHArNO_2\end{matrix}$$

Voglio per ultimo far osservare come i composti che descrivo nella presente Nota derivano tutti dal fenildinitrometano C_6H_5. . CHN_2O_4 (da me per la prima volta ottenuto e del quale ho dato un comodo metodo di preparazione) [1] cosicchè questo viene ad acquistare una notevole importanza per la sintesi di composti organici appartenenti alle classi le più diverse.

Infatti, ho già in altre mie Note [2]. dimostrato come da esso. passando pel suo sale di fenildiazonio $C_6H_5.C(N_2O_4)(N_2C_6H_5)$ si possa ottenere con grande facilità tanto la benzoilfenilnitronitrosoidrazina $C_6H_5.CO.N(NO_2).N(NO).C_6H_5$, e successivamente la benzoilfenilnitrosoidrazina $C_6H_5.CO.NH.N(NO).C_6H_5$, il benzoilazofenile $C_6H_5.CO.N{:}N.C_6H_5$ e la benzoilfenilidrazina $C_6H_5.CO.NH.NH.C_6H_5$; quanto il p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide C_6H_5. . $C(NO_2){:}N.NH.C_6H_4NO_2$ dal quale ho ora preparato la di-p-dinitrotetrafeniltetrazolina $(C_6H_5)(C_6H_4NO_2)C_2N_4(C_6H_4NO_2)(C_6H_5)$, la benzenil-p-nitrofenilidrazidina $C_6H_5.C(NH_2){:}N.NHC_6H_4NO_2$ e l'1-p-nitrofenil-3-fenil-5-metiltriazolo $(NO_2C_6H_4)(C_6H_5)C_2N_3(CH_3)$.

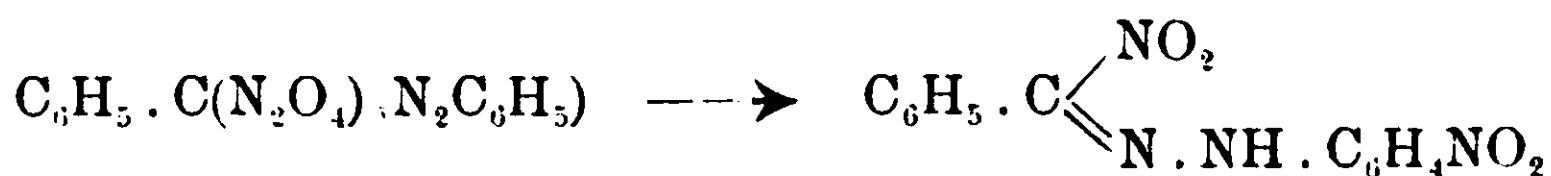
p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow NO_2\\ \searrow N.NH\,C_6H_4NO_2\end{matrix}.$$

Questo composto è già stato ottenuto da Bamberger e Grob [3] per azione dell'*anidride nitrosa* sul benzaldeidfenilidrazone, e da Bamberger e Pemsel [4] per azione del nitrito di isoamile sul p-nitrofenilidrazone della fenilnitrosoformaldeide. Però in queste due

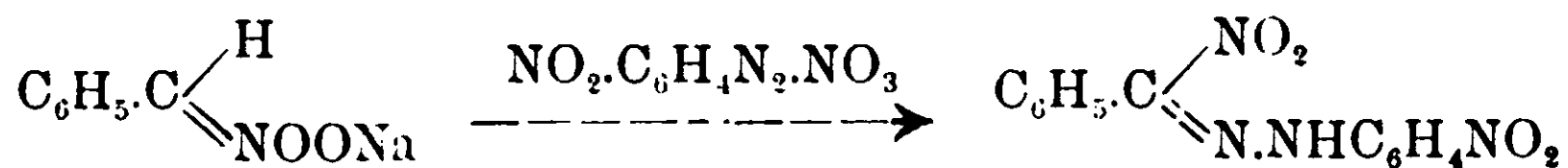
(1) Gazz. chim. ital., *36*, II, 287 e 588 (1906).
(2) Gazz. chim. ital., *38*, I, 509 (1908); *39*, I, 661 e *39*, II, 535 (1909).
(3) Berichte, *34*, 2020 (1901).
(4) Berichte, *36*, 355 (1903).

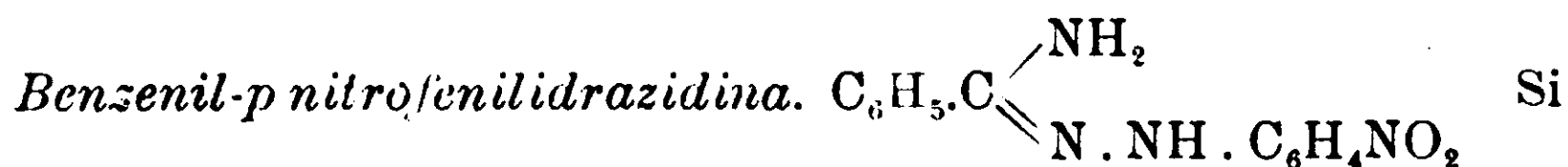
reazioni si formano anche parecchi altri prodotti, quindi i metodi ora accennati sono molto laboriosi e di scarso rendimento. Ancora più lungo è il processo di sintesi, di Bamberger e Grob [1], da fenilmononitrometansodio e nitrato di p-nitrofenildiazonio: per contro il metodo di preparazione da me trovato (loc. cit.), e che qui riassumo, permette di ottenere rapidamente, e con facilità, quantità considerevoli di sostanza allo stato di assoluta purezza, senza che si formi traccia di altri prodotti.

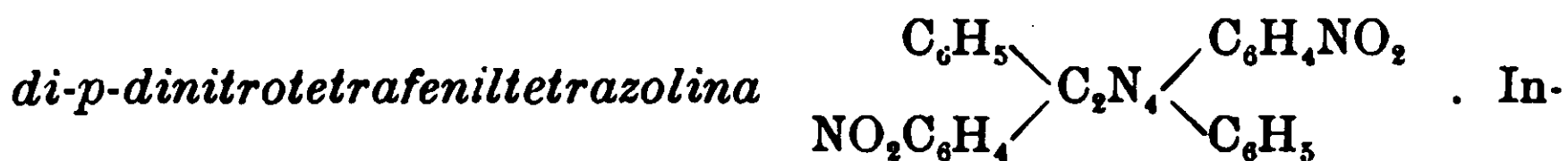
Gr. 9.3 di anilina bidistillata si diazotano con gr. 8 di nitrito sodico, in presenza di gr. 60 di ghiaccio pesto e cc. 20 di acido cloridrico concentrato fumante. Si aggiunge quindi una soluzione acquosa di gr. 40 di acetato sodico cristallizzato, e poi, sempre raffreddando bene ed agitando fortemente, gr. 22 di fenildinitrometanpotassio sciolti in 500 cc. di acqua. In tal modo precipita immediatamente il sale di fenildiazonio del fenildinitrometano, che, raccolto dopo mezz'ora e lavato con acqua, si scioglie, *ancora umido*, in poco etere: dalla soluzione, raffreddata in ghiaccio, comincia a separarsi dopo qualche minuto il p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide in aghi rossi, il quale, raccolto e lavato con etere, è perfettamente puro.

$$C_6H_5 . C(N_2O_4) . N_2C_6H_5) \longrightarrow C_6H_5 . C\begin{cases} NO_2 \\ N . NH . C_6H_4NO_2 \end{cases}$$

Rendimento gr. 27; cioè 95 % della teoria.

L'identità del composto così ottenuto con quello che ho appositamente preparato secondo le indicazioni di Bamberger e Grob (loc. cit.) da fenilmononitrometansodio e nitrato di p-nitrofenildiazonio

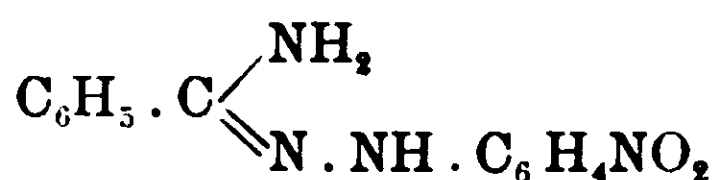
$$C_6H_5.C\begin{cases} H \\ NOONa \end{cases} \xrightarrow{NO_2.C_6H_4N_2.NO_3} C_6H_5.C\begin{cases} NO_2 \\ N.NHC_6H_4NO_2 \end{cases}$$

non risulta dal punto di fusione (o meglio, di decomposizione) che è molto variabile, ma è messo fuor di dubbio dal comportamento verso l'ammoniaca.

Benzenil-p nitrofenilidrazidina. $C_6H_5.C\begin{cases} NH_2 \\ N . NH . C_6H_4NO_2 \end{cases}$ Si

[1] Berichte, *34*, 2022 (1901).

prepara introducendo a poco a poco il p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide, finamente polverizzato, in 10 volte il suo peso di alcool assoluto saturo di ammoniaca ([1]), agitando e raffreddando in ghiaccio in modo da evitare l'aumento di temperatura che tende a prodursi. L'idrazone si scioglie immediatamente con colorazione rosso-vinosa intensa, poi comincia a separarsi una polvere ranciata, che, raccolta dopo circa un'ora, e lavata con alcool bollente, rappresenta il 10-15 % della sostanza impiegata, ed è costituita da *di-p-dinitrotetrafeniltetrazolina* $\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown & & \diagup C_6H_4NO_2 \\ & C_2N_4 & \\ NO_2C_6H_4 \diagup & & \diagdown C_6H_5 \end{matrix}$. Infatti cristallizzata col cloroformio si presenta in prismi rossi fusibili a 312° con decomposizione, ed è identica col composto già ottenuto, però con un punto di fusione alquanto più basso (305°), da Bamberger e Grob ([2]) per azione del metilato sodico sul p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide e da Bamberger e Pemsel ([3]) per azione del nitrito di isoamile sul p-nitrofenilidrazone della fenilnitrosoformaldeide.

Gr. 0,1007 di sostanza fornirono cc. 16,2 di azoto ($H_0 = 732,154$ $t = 23°$), ossia gr. 0,017758. Cioè su cento parti:

calc. per $C_{26}H_{20}N_6O_4$ azoto: 17,50; trovato: azoto 17,63.

Le acque alcooliche ammoniacali, intensamente colorate in rosso vinoso, si versano in filo sottile in acqua e ghiaccio: in tal modo precipita subito la *benzenil-p-nitrofenilidrazidina*

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NH . C_6H_4NO_2 \end{matrix}$$

in fiocchi rosso-bruni, che, raccolti e lavati con acqua ([4]) rappresentano il 75-80 % del nitroidrazone impiegato. La si purifica sciogliendola in acido acetico diluito, separando per filtrazione traccie

([1]) Questa quantità di ammoniaca alcoolica può sembrare eccessiva, ma l'esperienza mi ha dimostrato che impiegandone meno, o usando una soluzione non sufficientemente concentrata, una parte del nitroidrazone rimane indisciolta.

([2]) Berichte, *34*, 532 (1901).

([3]) Berichte, *36*. 356 (1903).

([4]) Il filtrato, colorato in rosso non molto intenso, contiene una piccola quantità di idrazidina, acido benzoico, acido nitroso, e probabilmente traccie di composti formazilici.

di impurezze insolubili, e riprecipitandola dalla soluzione mediante carbonato sodico, con che la si ottiene sotto forma di una polvere amorfa di colore rosso cinabro.

Cristallizzata dal benzolo (soluzione diluita) si separa per lo più in splendidi prismi verdi a riflessi rossi, qualche volta in magnifiche lamine rosse lunghe parecchi centimetri, le quali però tendono a trasformarsi in un aggregato di prismi verdi perdendo la trasparenza, ma non la forma: il fenomeno talvolta avviene con rapidità in seno al solvente stesso, generalmente però le lamine rosse si possono raccogliere e conservare per qualche ora, ma poi inverdiscono a poco a poco. In alcuni casi si osserva la separazione contemporanea, di prismi verdi, di lamine rosse, e di lamine in parte rosse e in parte verdi. Da soluzioni benzoliche concentrate si hanno invece piccolissime laminette brune che talvolta non cambiano più di colore, talvolta invece inverdiscono dopo qualche giorno. Dall'alcool o dall'acqua si separa in aghi rossobruni con riflessi verdi; amorfa (p. es. precipitata da un suo sale con carbonato sodico) è sempre rossa, ma tutte queste varietà possono esser trasformate reciprocamente l'una nell'altra ed hanno sempre le identiche proprietà [1].

E' stabile; si fonde a 150°-51° in un liquido rosso, senza alterarsi; a temperatura alquanto più elevata comincia a decomporsi svolgendo ammoniaca.

I. Gr. 0,2507 di sostanza, in prismi verdi, fornirono gr. 0.5596 di anidride carbonica e gr. 0,1127 di acqua.

II. Gr. 0,0765 di sostanza, in prismi verdi, fornirono cc. 15.2 di azoto ($H_0 = 734,51$ $t = 20°$), ossia gr. 0.016940.

III. Gr. 2624 di sostanza, in lamine rosse, fornirono gr. 0.5856 di anidride carbonica e gr. 0,1140 d'acqua.

IV. Gr. 0.0874 di sostanza in lamine rosse fornirono cc. 17.6 di azoto ($H_0 = 729,30$ $t = 23°$), ossia gr. 0,019217 [2]. Cioè su cento parti:

[1] Di questa sostanza ho fatto numerosissime preparazioni in epoche molto diverse; una sola volta poi i prismi verdi, che sono la forma stabile, riscaldati per qualche tempo a 100°, assunsero un color rosso permanente senza tuttavia variare di punto di fusione.

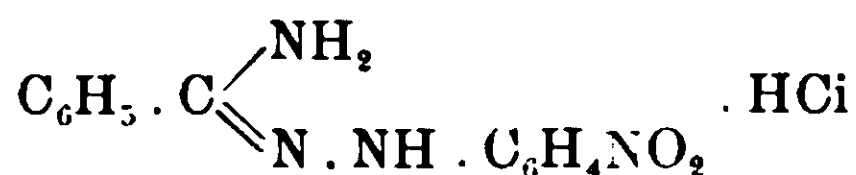
[2] Queste analisi presentano molte difficoltà a causa del rapido svolgimento di ammoniaca che si manifesta poco oltre la temperatura di fusione della sostanza.

	Trovato				Calcolato
	I	II	III	IV	per $C_{13}H_{12}N_4O_2$
Carbonio	60.87	—	60·86	—	60,93
Idrogeno	4,89	—	4,69	—	4,69
Azoto	—	22,01	—	21,98	21.87

E' poco solubile a caldo e quasi insolubile a freddo nel benzolo; discretamente a caldo e poco a freddo nel cloroformio; molto solubile a caldo e discretamente a freddo nell'alcool; alquanto solubile nell'etere; quasi insolubile, anche a caldo, in eteri di petrolio e in ligroina; un po' solubile nell'acqua bollente, ma pochissimo nell'acqua fredda, che però colora in giallo.

Ha proprietà fortemente basiche e si scioglie facilmente in tutti gli acidi con colorazione leggermente giallognola. Si scioglie pure negli idrati alcalini con colorazione rosso vinosa intensa, ma tosto comincia lentamente a decomporsi svolgendo ammoniaca: tuttavia se, senza lasciar trascorrere troppo tempo, si fa passare nella soluzione una corrente di anidride carbonica, riprecipita in parte inalterata, poichè non si scioglie nei carbonati alcalini, ove invece sono solubili, con colorazione rosso vinosa, i suoi prodotti di decomposizione.

Cloridrato di benzenil-p-nitrofenilidrazidina

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown N . NH . C_6H_4NO_2 \end{matrix} . HCl$$

Si forna trattando la soluzione eterea della base con acido cloridrico gassoso; si prepara comodamente scaldando la base con acido cloridrico diluito: questa si scioglie e dalla soluzione si separa, col raffreddamento, il cloridrato in prismetti leggermente giallognoli, fusibili a 245° con decomposizione.

I. Gr. 0,0804 di sostanza fornirono cc. 14 di azoto ($H_0 = 730,40$ $t = 21°$). ossia gr. 015446.

II. Gr. 0.3985 di sostanza fornirono gr. 0,1989 di cloruro di argento. Cioè su 100 parti:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $C_{13}H_{12}N_4O_2 . HCl$
Azoto	19,21	—	19.14
Cloro	—	12,30	12,13

E' pochissimo solubile nell'acqua a freddo. discretamente a caldo; solubile nell'alcool.

Ossalato di benzenil-p-nitrofenilidrazidina

$$C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown N . NH . C_6H_4NO_2 \end{matrix} . H_2C_2O_4$$

Si separa in laminette bianche trattando la soluzione eterea della base con una soluzione eterea di acido ossalico, ma si può anche preparare riscaldando la base con soluzione acquosa di acido ossalico, per il che si separa, col raffreddamento, in lamine leggermente paglierine. Si fonde a 212° con viva decomposizione; è poco solubile nell'acqua a freddo, discretamente a caldo; solubile nell'alcool.

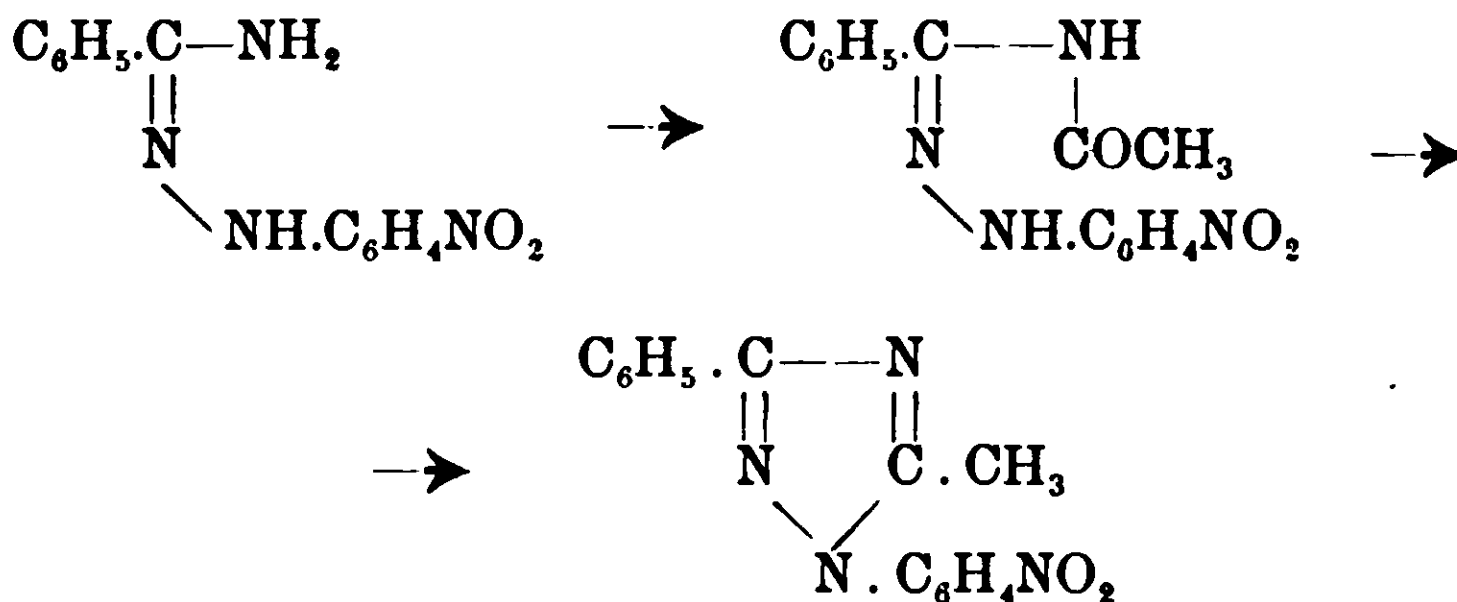
I. Gr. 0,0933 di sostanza fornirono cc. 13,5 di azoto ($H_0 = 733,63$ $t = 19°$), ossia gr. 0,015106.

II. Gr. 0,3124 di sostanza fornirono gr. 0,0506 di ossido di calcio. Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{13}H_{12}N_4O_2 . H_2C_2O_4$
Azoto	16,19	—	16.18
Acido ossalico	—	26,03	26,01

1-p-nitrofenil-3-fenil-5-metiltriazolo $NO_2C_6H_4 . C_6H_5 . (C_2N_3) . CH_3$. Si forma per azione dell'anidride acetica sulla benzenil-p-nitrofenildrazidina

$$\begin{matrix} C_6H_5.C-NH_2 \\ \| \\ N \\ \diagdown NH.C_6H_4NO_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C--NH \\ \| \quad\quad | \\ N \quad COCH_3 \\ \diagdown NH.C_6H_4NO_2 \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 . C--N \\ \| \quad\quad \| \\ N \quad C . CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ N . C_6H_4NO_2 \end{matrix}$$

Questa si scioglie a freddo con colorazione bruna, ma facendo bollire la soluzione in breve tempo essa si decolora: versando quindi in acqua e neutralizzando con carbonato sodico si ottiene l' 1-p-nitrofenil-3-fenil-5-metiltriazolo, il quale cristallizzato dall'ai-

cool o dall'acetone, si presenta in grosse lamine rombiche leggermente giallognole, fusibili a 142°.

1. Gr. 0,3010 di sostanza fornirono gr.0,7067 di anidride carbonica e gr. 0,1238 di acqua.

II. Gr. 0,1284 di sostanza fornirono c.c. 23,2 di azoto (H_0=735,372 t = 21°). ossia gr. 0,25773. Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $C_{15}H_{12}N_4O_2$
Carbonio	64,04	—	64,28
Idrogeno	4,56	—	4,28
Azoto	—	20,07	20.00

E' discretamente solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool; molto a caldo e meno a freddo nell'acetone: solubile a freddo in benzolo e in cloroformio; poco solubile nell'etere, insolubile in ligroina.

Torino, Istituto Chimico della R. Università, ottobre 1909.

La fermentazione della tirosina.

Nota di F. TRAETTA MOSCA.

(Giunta il 20 agosto 1909).

La tirosina, la fenilalanina ed il triptofano sono le tre forme, in cui il gruppo aromatico è contenuto nella molecola albuminoide. Da queste tre forme appunto, secondo Baumann, Salkowski e Nenki, derivano tutti i composti aromatici, che si sono rinvenuti nella decomposizione delle sostanze albuminoidi per opera dei batterii della putrefazione.

Così dalla tirosina deriverebbe l'ac. idroparacumarico, l'acido paraossifenilacetico, il paracresolo ed il fenolo; dalla fenilalanina l'acido fenilpropionico. l'acido fenilacetico. la feniletilamina; dal riptofano l'ac. scatolacetico, lo scatolcarbonico. lo scatolo, l'indolo.

Questi studi fatti in un'epoca, in cui la tecnica batteriologica era ancora poco sviluppata, miravano soltanto alla identificazione dei prodotti della scomposizione, trascurando gli agenti di essa.

Numerosi sono i germi della putrefazione, e lunga è la serie delle operazioni chimiche che le cellule batteriche debbono com-

piere per condurre le materie proteiche alla loro mineralizzazione completa. La grande quantità dei prodotti, che possono essere isolati da un liquido in putrefazione nei diversi stadii del fenomeno, dimostra con tutta certezza, che la demolizione avviene gradatamente attraverso numerose fasi.

La cellula batterica non può bruciare completamente la molecola albuminoide, come fa la combustione per calore, come fa un organismo animale superiore, che del resto è un'associazione di cellule.

Anche fra i batterii della putrefazione deve esistere un'associazione, una divisione di lavoro, forse un'organizzazione: così gli aerobii obbligati si dispongono nelle parti periferiche dell'ambiente in putrefazione impadronendosi di tutto l'ossigeno atmosferico, e permettendo in tal modo la vita e le funzioni di microorganismi anaerobii: così il materiale catabolico di rifiuto, prodotto da una data specie batterica, viene subito sottratto all'ambiente in quanto forma l'alimento adatto per gli altri lavoratori, costituendosi così una lunga catena di operazioni successive compiute da agenti specifici, una mirabile simbiosi.

Studi recenti tenderebbero ad ammettere che le basi di questa divisione di lavoro riposano sulla costituzione chimica, sulla forma molecolare del materiale fermentescibile: come per gli enzimi, così per i batterii vi è rapporto fra la struttura dell'alimento e la struttura della cellula. Una data specie batterica può solo assimilare determinate sostanze, e specialmente nel caso di sostanze complesse può spingerne la disintegrazione fino ad un certo limite, fornendo così prodotti più semplici, meno ricchi di energia potenziale; ma definiti ed adatti all'attività di un'altra specie.

* * *

Il Baumann [1] dalla putrefazione della tirosina per mezzo di pancreas putrefatto dopo due giorni otteneva una sostanza cristallina, che identificava poi per acido idroparacumarico; il Weyl [2] facendo putrefare la tirosina con melma di fiume sia aerobicamente che anaerobicamente trova il paracresolo. Ma ognuno im-

[1] Ber. d. deut. Chem. ges., *12*, pag. 1450.
[2] Zeit. für Phys. Chem.. *3*, pag. 312.

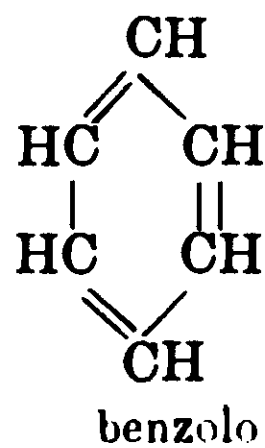
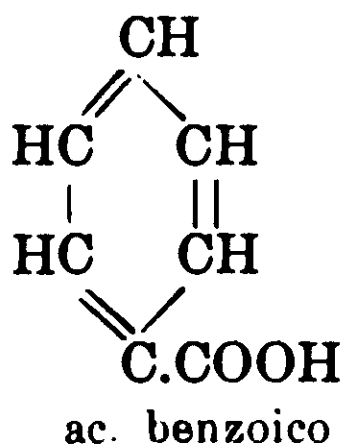
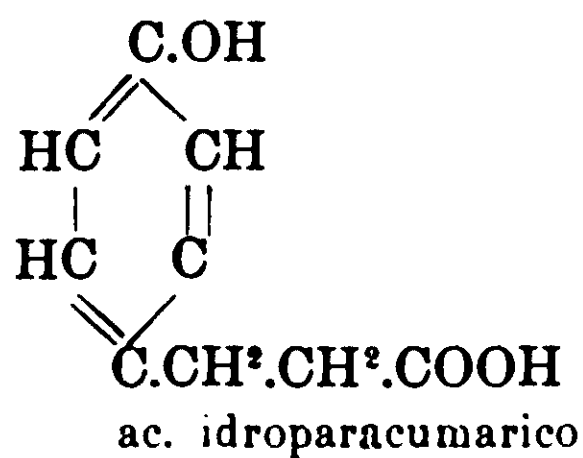
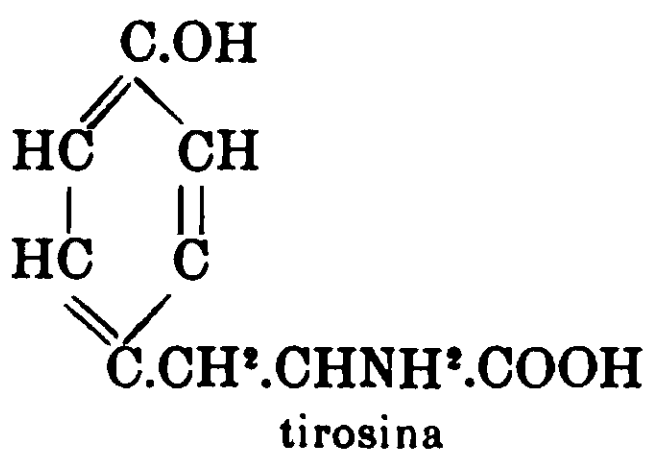
magina quale svariata flora microbica contengano il pancreas in putrefazione e la melma di fiume; per cui sorge spontanea la domanda se sia uno solo il germe che ha agito, se siano stati diversi, e quale il modo di esplicare la loro azione.

In ordine alle idee sopra esposte per consiglio del prof. Ulpiani ho tentato l'isolamento di qualche specie batterica capace di vivere in un liquido contenente esclusivamente tirosina e sali minerali, per studiare la natura dell'azione chimica da essa esplicata su questa sostanza.

A questo fine ho preparato un terreno nutritivo in cui unico substrato organico era la tirosina, più dei sali minerali che comunemente si aggiungono ai varii liquidi di nutrizione, ed inquinandolo con letame ho isolato una specie batterica che si sviluppa bene nella tirosina.

La tirosina è distrutta completamente da questo microorganismo; ed essa azione è graduale, perchè mentre pochi giorni dopo l'inizio della fermentazione ho trovato nel liquido di nutrizione acido idroparacumarico; facendo proseguire l'azione per un numero di giorni maggiore ho trovato acido benzoico e benzolo.

```
      C.OH                          C.OH
     //  \                         //  \
   HC     CH                     HC     CH
   |      ||                     |      ||
   HC     C                      HC     C
     \\  /                         \\  /
      C.CH².CHNH².COOH              C.CH².CH².COOH
         tirosina                 ac. idroparacumarico

         CH                            CH
        //  \                         //  \
      HC     CH                     HC     CH
      |      ||                     |      ||
      HC     CH                     HC     CH
        \\  /                         \\  /
         C.COOH                        CH
      ac. benzoico                   benzolo
```

Ho voluto anche vedere, se nei prodotti che possono supporsi derivanti dal nucleo tirosinico il detto microorganismo si sviluppasse bene; ed ho preparato delle soluzioni, in cui unico elemento organico era l'ac. idroparacumarico, l'ac. paraossibenzoico ed il benzoico, ed ho notato che in essi si sviluppava bene, e molto rigogliosamente.

Sviluppandosi nell'ac. paraossibenzoico ho voluto anche vedere se la posizione para dell'ossidrile fosse necessaria per lo sviluppo e svolgimento dell'azione di detto microorganismo; e perciò ho preparato delle soluzioni con unico materiale nutritivo organico gli ac. orto e metaossibenzoici ed ho veduto che essi sono rimasti costantemente sterili; per cui ho dovuto concludere che la posizione para è una condizione necessaria.

Perciò concludendo in breve sono riuscito ad isolare un microorganismo, il quale vive in un terreno nutritivo a base esclusiva di tirosina, e dei prodotti che possono supporsi da questa derivanti; in seguito all'azione di questo germe ho potuto identificare in terreno a base di tirosina l'ac. idroparacumarico, l'acido benzoico ed il benzolo; in terreno con ac. benzoico il benzolo; onde mi è lecito desumere che la demolizione della tirosina per l'azione del detto germe è graduale, e passa da un prodotto all'altro per successiva desamidazione, ossidazione, riduzione, decarbossilazione.

Nè l'azione si arresta al nucleo benzoico; poichè, dosando la CO^2 che si sviluppa nella fermentazione, si vede che essa procede oltre sino alla demolizione completa di tutto il nucleo, per cui possono ritenersi come prodotti ultimi della reazione: $CO^2 . H^2O . NH^3$.

PARTE SPERIMENTALE.

La tirosina fu preparata in parte dai ritagli delle corna, che si ottengono nella lavorazione dei pettini col metodo di Hinterberg; [1] in parte dalla digestione tripsinica di peptone secco Witte in soluzione debolmente alcalina.

Isolamento del bacillo.

Per trovare un microorganismo che esplicasse la sua azione sulla tirosina, bisognava naturalmente rivolgere l'attenzione ad un materiale che potesse esserne ricco. Tenendo conto che nella digestione delle sostanze albuminoidi, queste nello stomaco sotto l'influenza della pepsina sono trasformate in albumose e peptoni, che poi nell'intestino per azione del succo pancreatico e dei batterii intestinali danno luogo alla formazione di tirosina, leucina, aminoa-

[1] Ann. d. Chem. et Pharm., *71*, pag. 70.

cidi ecc. credetti opportuno di ricercare il germe in un materiale, come il letame. in cui si trova la tirosina quale prodotto di demolizione della molecola albuminoide, ed in cui era quindi da aspettarsi la presenza di germi, capaci di agire su questa sostanza.

Come sustrato nutritivo preparai un liquido della seguente composizione, in cui la tirosina è l'unico elemento organico:

Tirosina	gr.	0,50
Solfato di potassa.	»	0,037
Fosfato ammonico	»	0,074
Nitrato sodico	»	0,037
Cloruro sodico.	»	0,037
Acqua distillata	»	150,00

La tirosina fu disciolta a caldo, ed il liquido ancora caldo diviso in tubicini, in cui poi per raffreddamento si depose della tirosina. I tubicini furono sterilizzati nell'autoclave a 115° per 15 minuti. Presi dal letame ed emulsionai in acqua, e con quest'acqua con l'ansa di platino sterilizzata inquinai i tubicini di tirosina. In questi già al secondo giorno notai intorbidamento e formazione di pellicola alla superficie, che aumentò notevolmente al 4° giorno. Da questi feci innesto in altri tubicini di tirosina ed in questi dopo due giorni oltre l'intorbidamento e pellicola alla superficie notai una leggiera fluorescenza verde, il che divenne spiccatissimo dopo quattro giorni dall'innesto.

Da questi tubicini innestati feci delle piastre di isolamento in agar-agar; e già al 2° giorno ad occhio nudo potevansi distinguere tre specie di colonie, almeno come le più rappresentate; mentre la superficie dell'agar era divenuta completamente verde fluorescente:

1° colonie rotonde, a margine netto, trasparenti, cerulee, pianeggianti;

2° colonie rotonde, a margine netto, opache, sollevate sulla superficie dell'agar-agar;

3° colonie rotonde, a margine seghettato, biancastre, con centro puntiforme tendente al giallo.

A 50 diametri, le

1° sono rotonde, a margine quasi liscio; più o meno fortemente granulose di color giallo verde;

2° rotonde, a margine netto, finamente granulose con il centro più opaco della periferia;

3° rotonde, a margine dentellato con barboline che si spingono nel terreno circostante, grossolanamente granulose, grigiastre.

Di questi batteri coltivati in seguito in tubicini di tirosina, uno solo continuò a svilupparsi rigogliosamente, sicchè proseguii lo studio con questo microorganismo.

Descrizione del microorganismo.

Caratteri morfologici. — Bastoncini sottili, spesso a filamenti; nelle culture invecchiate si riscontrano forme corte, quasi rotonde a cocchi. Non sporifica. Mobile. Si colora bene con i comuni colori di anilina; resiste al Gram-Optimun di temperatura 30°-34°. Si coltiva bene nei comuni terreni da nutrizione. Aerobio.

Caratteri culturali. — Piastre in agar-agar ad occhio nudo: colonie profonde tondeggianti, gialliccie; colonie superficiali, pianeggianti, rotonde, a margine netto, trasparenti, cerulee, liscie; l'agar-agar intorno acquista un'intensa fluorescenza verde.

A 50 diametri, colonie profonde rotonde, a margine talora liscio, talora ondulato, finamente punteggiate; colonie superficiali rotonde, margine quasi liscio, più o meno fortemente granulose; giallo-chiaro, giallo-verdi.

Infissione in gelatina. — Fluidifica rapidamente ed a cilindro con pellicola alla superficie, e deposito al fondo della parte fluidificata, e questa è torbida per fiocchetti sospesi e di color verde fluorescente. Lungo la linea d'innesto sviluppo come le barboline d'una penna cortissime.

Strisciamento in agar-agar. — Patina cerulea, trasparente, a margini lisci ed ondulati; agar-agar di colore verde fluorescente. La patina si dissecca presto, e dopo 10-12 giorni i microorganismi muoiono.

Cultura in brodo. — Torbido, pellicola alla superficie, spessa vischiosa, sedimento al fondo. Brodo di color verde-fluorescente col tempo diviene vischioso e formasi alla superficie un anello bluastro, che aumenta gradatamente senza mai raggiungere il fondo del tubicino. Tenuto a 37° non è più verde fluorescente, però agi-

tando con un ago di platino la pellicola superficiale si forma un anello bluastro.

Cultura su patata. — Patina cerulea, margine ondulato. con zona verde-fluorescente d'intorno.

Cultura nel latte. — Coagula il latte con anello verde bluastro alla superficie. e poi lo fluidifica.

Cultura in brodo nitrato. — Si sviluppa bene in brodo nitrato e denitrifica.

Reazione dell'indolo. — Non da la reazione dell'indolo.

Per tutti i suddetti caratteri bisogna concludere che il descritto bacillo appartiene ai fluorescenti liquefacienti; e più propriamente al gruppo dei piocianei per la intensità di colorazione dei terreni in cui esso si sviluppa, per la resistenza al Gram, per la coagulazione del latte, per la mancanza della reazione dell'indolo, e perchè denitrifica coltivato in brodo nitrato.

Fermentazione della tirosina.

La fermentazione procede assolutamente aerobicamente; volli però vedere se tale condizione fosse assoluta. e preparai un palloncino con la seguente soluzione:

Tirosina	gr.	0.90
Solfato di potassa.	»	0,05
Fosfato d'ammonio	»	0,10
Nitrato di sodio	»	0.05
Cloruro di sodio	»	0.05
Acqua distillata	»	200.00

che fu innestato anaerobicamente col metodo Ampola-Ulpiani.

Lo mantenni per 8 giorni in termostato a 34° senza che si verificasse il menomo indizio di sviluppo, mentre poi il microrganismo si sviluppó benissimo nell'istessa soluzione aerobicamente e fu oggetto di una delle seguenti ricerche.

L'optimum della temperatura per la fermentazione è 30°-34°, così come per lo sviluppo del microrganismo. A temperatura ambiente essa avviene lentamente; come pure a 37°; a 40° non avviene più, perchè in quattro prove innestate e mantenute per otto giorni a 40° non si verificò alcuno sviluppo del microrganismo,

e queste poi messe a 32° in due a poco a poco cominciò l'intorbidamento e lo sviluppo.

Nei liquidi mantenuti a 30°-34° dopo due-tre giorni dall'innesto si nota una opalescenza che aumenta sempre più sino ad un notevole intorbidamento, nel mentre che il liquido diviene gradatamente verde fluorescente e si forma una sottile pellicola alla superficie. In una prova preparata e mantenuta nelle stesse condizioni delle altre, il liquido divenne prima giallo, poi roseo, poi giallo-arancio ed in ultimo marron-oscuro.

La fermentazione procede sino alla completa distruzione della tirosina, perchè in prove fatte con tirosina in sospensione nel liquido, questa spariva gradatamente, sinchè in ultimo anche concentrando il liquido sin quasi a secchezza, non si otteneva deposito di alcun cristallo di tirosina, mentre in prove di controllo, ed in cui la tirosina era completamente sciolta, concentrando la soluzione e raffreddando si aveva deposizione di cristalli aghiformi raggruppati a ciuffo caratteristici. Ed in alcune prove egualmente istituite, eseguendo la concentrazione del liquido in epoche differenti, si otteneva per raffreddamento deposizione di cristalli sempre minore quanto più a lungo durava il processo fermentativo, sinchè iu ultimo spariva del tutto.

Naturalmente la durata del processo per la distruzione della tirosina varia a seconda della quantità di questa, restando eguale la temperatura e la quautità del materiale d'innesto.

Isolamento dei prodotti di fermentazione.

Assodato che l'azione del microrganismo si esplicava sino alla completa distruzione della tirosina, restava ora a vedere in che modo avveniva questa distruzione.

Le ipotesi che potevano farsi a riguardo erano:

1° Una distruzione completa sino a CO^2, H^2O, NH^3, senza fasi intermedie.

2° Una distruzione graduale passando per varie fasi intermedie.

3° L'arresto della fermentazione ad un prodotto unico definito.

Perciò furono istituiti i seguenti esperimenti:

1° Esperimento.

In un pallone si metteva la seguente soluzione:

Tirosina	gr.	0,75
Solfato di potassa	»	0.365
Fosfato di ammonio . . .	»	0,730
Nitrato sodico	»	0,365
Cloruro sodico	»	0,365
Acqua distillata	»	1500.00

si sterilizzava, ed inquinata con il microrganismo in esame si teneva in termostato a 34° per cinque giorni.

Il liquido diveniva torbido, di colore giallo-verdastro fluorescente. Al quinto giorno presentava reazione nettamente alcalina, Il liquido, previa filtrazione, era concentrato a bagno maria sin quasi al decimo del volume, acidificato con H^2SO^4 diluito, ed estratto con etere.

Distillato l'etere restava un residuo resinoso di forte odore aromatico. Questo si scioglieva con acqua a caldo, si faceva bollire con carbone animale, e dopo filtrato si concentrava. Il filtrato presentava reazione acida. Per raffreddamento cristallizzava una sostanza bianca che fu ricristallizzata due volte dall'acqua bollente, e si mostrava costituita da prismi solubili in alcool, etere, acqua calda, poco nella fredda, bruciava completamente su lamina di platino carbonizzandosi e fondeva a 128°.

Sostanza che presentava i caratteri dell'acido idroparacumarico.

2° Esperimento.

Tirosina	gr.	0.25
Solfato di potassa	»	0,125
Fosfato d'ammonio	»	0,250
Nitrato sodico	»	0.125
Cloruro sodico.	»	0,125
Acqua distillata	»	500.00

Dopo sterilizzazione ed innesto si teneva in termostato a 34°. Il liquido si intorbidava anche qui assumendo un colore verdastro-fluorescente. Al sesto giorno presentava reazione alcalina.

Dopo trattamento come nella precedente esperienza, anche qui si riscontrava la presenza di ac. idroparacumarico.

3° Esperimento.

Tirosina	gr.	0.25
Solfato di potassa.	»	0.125
Fosfato d'ammonio	»	0.250
Nitrato sodico	»	0,125
Cloruro sodico	»	0.125
Acqua distillata	»	500,00

Dopo sterilizzazione ed innesto si tenne in termostato a 34° per otto giorni. All'ottavo giorno presentava reazione alcalina, e trattato come il primo esperimento faceva riscontrare la presenza di ac. idroparacumarico.

4° Esperimento.

Tirosina	gr.	0.25
Solfato di potassa	»	0,125
Fosfato d'ammonio	»	0,250
Nitrato sodico	»	0,125
Cloruro sodico	»	0.125
Acqua distillata	»	500,00

Dopo la sterilizzazione ed innesto si tenne in termostato a 34° per sette giorni. Il liquido che presentava gli stessi caratteri e reazione alcalina, fu acidificato con H^2SO^4 diluito. e distillato in corrente di vapore. Il distillato non dà precipitato con acqua di bromo, nè colorazione bleú con percloruro di ferro, ciò che, secondo Weyl sarebbe caratteristico per il paracresolo.

5° Esperimento.

Tirosina	gr.	0.90
Solfato di potassa	»	0.05
Fosfato d'ammonio	»	0,10
Nitrato sodico.	»	0.05
Cloruro sodico	»	0,05
Acqua distillata	»	200.00

Si sterilizzò egualmente, innestò e mantenne in termostato a 34°. Parte della tirosina restò in sospensione nel liquido. però col passare dei giorni a poco a poco diminuì, ed il liquido prese gli stessi caratteri dei precedenti. Al 34° giorno la tirosina era com-

pletamente sciolta e la soluzione era di reazione alcalina. Si concentrò al decimo del volume, si acidificò con H^2SO^4 diluito, ed estrasse con etere. Distillato questo restò un residuo resinoso di odore aromatico alquanto mascherato da un forte odore di benzolo. Il residuo fu sciolto in acqua calda, si fece bollire con carbone animale, filtrò e concentrò. Col raffreddamento si depositò una sostanza cristallina, che fu ricristallizzata dall'acqua bollente. La sostanza fuse a 120° come l'ac. benzoico. Dai caratteri di solubilità e punto di fusione, dalla forma cristallina e reazione col percloruro di ferro mi persuasi che la sostanza era acido benzoico.

6° Esperimento.

Tirosina	gr.	0,80
Solfato di potassa	»	0,05
Fosfato d'ammonio	»	0,10
Nitrato sodico	»	0,05
Cloruro sodico	»	0,05
Acqua distillata	»	200,00

Anche questa soluzione fu sterilizzata ed innestata con il suddetto microorganismo; e fu tenuta in termostato a 34° per 30 giorni. Si comportò egualmente come la precedente, ed anche qui dopo identico trattamento ottenni un residuo cristallino che odorava di benzolo e fondeva a 120°, ac. benzoico.

***

Dall'esame delle precedenti ricerche si può arguire: che nella fermentazione della tirosina si ha formazione di ac. idroparacumarico con breve durata del processo fermentativo; mentre aumentando la durata si riscontra ac. benzoico, il che ci indica una più profonda azione del microorganismo. E mettendo in rapporto la presenza dell'ac. idroparacumarico col benzoico, e col forte e manifesto odore di benzolo riscontrato nella 5ª e 6ª esperienza mi è lecito conchiudere: che la demolizione del nucleo tirosinico procede lenta e graduale passando per fasi intermedie, le quali a loro volta sono ridotte in altre più semplici.

Nè la demolizione del nucleo tirosinico si arresta innanzi al nucleo benzenico; e, come si vede dalle seguenti esperienze do-

sando la CO^2 che si sviluppa nella fermentazione, anche esso è distrutto, per avere la completa trasformazione del carbonio in CO^2.

Esperienza 7ª.

Tirosina	gr.	0,50
Solfato di potassa	»	0,20
Fosfato d'ammonio	»	0,40
Nitrato sodico	»	0.20
Cloruro sodico	»	0,20
Acqua distillata	»	800,00

Si mette in un pallone munito di un tappo a due fori, e si adopera il medesimo sistema usato da Ampola ed Ulpiani per le culture anaerobiche.

Si sterilizza ed innesta col microorganismo. Dopo l'innesto si fa riempire il pallone di aria che si lascia filtrare attraverso ovatta sterile, e si mette in termostato a 34°. Ogni cinque giorni si dosa la CO^2 che si sviluppa nella fermentazione, facendo gorgogliare attraverso la soluzione per due ore dell'aria precedente priva di CO^2, e facendola poi passare, dopo seccata, attraverso della potassa contenuta nelle bolle di Liebig. Adopero cioè l'istesso apparecchio usato da Cingolani [1] per dosare la CO^2 che si sviluppa nella fermentazione dell'ac. urico.

Data dell'innesto	Data del gorgogliamento dell'aria attraverso la soluzione	Quantità di CO^2 sviluppata
12 maggio.		
	17 maggio	gr. 0.0782
	23 »	» 0,2575
	28 »	» 0,1531
	2 giugno	» 0,0332
	7 »	» 0,0253
	12 »	» 0,0907
	17 »	» 0,1090
	22 »	» 0,2074
	27 »	» 0,0000
	2 luglio	» 0,0000
	Totale CO^2 . . .	gr. 0,9544

[1] Gazz. chim. ital., 1903, II, pag. 98.

Esperienza 8ª.

Tirosina	gr.	0,40
Solfato di potassa	»	0,20
Fosfato d'ammonio	»	0,40
Nitrato sodico	»	0,20
Cloruro sodico	»	0,20
Acqua distillata	»	800,00

Si tratta la soluzione dopo sterilizzazione ed innesto come la precedente, e si dosa la CO^2 ogni cinque giorni.

Data dell'innesto	Data del gorgogliamento dell'aria attraverso la soluzione		Quantità di CO^2 sviluppata
15 maggio.			
	20 maggio	gr.	0,0613
	25 »	»	0,1751
	30 »	»	0,1168
	4 giugno	»	0,0629
	9 »	»	0,0912
	14 »	»	0,01249
	19 »	«	0,0707
	24 »	»	0.0491
	29 »	»	0,0000
	4 luglio	»	0,0000
	Totale CO^2 . . .	gr.	0,7520

		CO^2 calcolata	CO^2 trovata
Tirosina gr.	0,50	gr. 1,0939	gr. 0,9544
» »	0,40	» 0,8751	» 0,7520

Si uniscono i liquidi delle due fermentazioni. Sono di colore giallo-bruno ed hanno reazione alcalina. Si concentrano sin quasi al decimo volume; il vapore ha reazione alcalina, e dà fumi bianchi con HCl. Si acidifica con H^2SO^4 ed estrae con etere. Distillato questo residuano poche gocce oleose di odore nauseante, che pungono gli occhi ed irritano la mucosa nasale.

Queste lasciate a sè a poco a poco si evaporano. Il liquido si fa bollire con carbone animale, si filtra e porta sin quasi a sec-

ohezza; residuano pochi cristallini, che bruciano completamente su lamina di platino, e che non hanno l'aspetto aghiforme ed a ciuffi di quelli di tirosina.

Ricerche per assodare se il microorganismo si sviluppa nei prodotti che si suppongono derivanti dal nucleo tirosinico.

L'acido idroparacumarico fu preparato col metodo di Hlasiwetz, facendo bollire una soluzione di acido paracumarico con amalgama di sodio. Di questo preparai il sale d'ammonio, ed indi la seguente soluzione:

Sale d'ammonio dell'acido idroparacumarico .	gr.	0,50
Solfato di potassa	»	0,025
Fosfato d'ammonio.	»	0,050
Nitrato sodico	»	0,025
Cloruro sodico	»	0,025
Acqua distillata	»	100,00

che fu divisa in tubicini e sterilizzata.

Preparai un'altra soluzione con:

Sale d'ammonio dell'aoido paraossibenzoico .	gr.	0,40
Solfato di potassa	»	0,025
Fosfato d'ammonio	»	0,050
Nitrato sodico	»	0,025
Cloruro sodico	»	0,025
Acqua distillata	»	100,00

che fu divisa in tubicini e sterilizzata.

E la soluzione

Benzoato sodioo	gr.	0,50
Solfato di potassa.	»	0,025
Fosfato d'ammonio	»	0,050
Nitrato sodico	»	0,025
Cloruro sodico.	»	0,025
Acqua distillata	»	100,00

che fu pure divisa in tubicini e sterilizzata.

I tubicini di queste soluzioni furono innestati coi microorganismo e messo in termostato a 34°. In tutti si ebbe sviluppo rigo-

glioso con intorbidamento, colorazione verde-fluorescente e formazione di pellicola alla superficie,

Ed in nessuno dopo otto giorni dall'innesto potè riscontrarsi la presenza della sostanza organica adoperata nella soluzione.

Azione del bacillo sull'acido benzoico.

Per studiare quest'azione fu fatta una serie di esperienze.

1° Esperimento.

Si preparò la seguente soluzione, in cui unico sustrato organico nutritivo era formato dall'acido benzoico.

Benzoato sodico	gr.	2,00
Solfato di potassa	»	0,10
Fosfato d'ammonio.	»	0,20
Nitrato sodico	»	0,10
Cloruro sodico	»	0,10
Acqua distillata	»	400,00

Fu sterilizzata, e dopo innestata col suddetto microorganismo, fu messa in termostato a 30°. Dopo due giorni dall'innesto la soluzione divenne torbida e prese un colore giallognolo, che divenne sempre più bruno, in modo che dopo nove giorni essa era notevolmente bruna e torbida. Al nono giorno fu filtrata, ed il filtrato di reazione alcalina estratto con etere.

Distillato questo, resta un residuo che odora di benzolo. Il residuo si verifica essere acido benzoico.

2° Esperimento.

Benzoato sodico	gr.	2,00
Solfato di potassa	»	0,10
Fosfato d'ammonio.	»	0,20
Nitrato sodico	»	0,10
Cloruro sodico	»	0,10
Acqua distillata	»	400,00

Si sterilizza, innesta e mette in termostato a 30°. Il liquido dapprima s'intorbida ed assume un colorito verde fluorescente, mentre alla superficie è bluastro, in seguito diviene giallo bruno e poi bruno. Dopo 21 giorni dall'innesto la soluzione presenta notevole reazione alcalina; e si cerca dimostrare la presenza di ben-

zolo, cercando trasformarlo in nitrobenzolo, che è caratteristico per il suo odore di mandorle amare.

Per ciò fo gorgogliare attraverso HNO^3 fumante per sei ore, ed agitando spesso, dell'aria secca, che prima passa attraverso il liquido in fermentazione. Indi l'HNO^3 si versa in una bevuta. e si diluisce con acqua, dopo di che diviene opalescente con qualche gocciolina oleosa alla superficie, ed ha un bellissimo odore di essenza di mandorle amare. Il che ci dimostra la presenza di nitrobenzina.

3° Esperimento.

Benzoato sodico	gr.	2,00
Solfato di potassa	»	0,05
Fosfato di ammonio	»	0,10
Nitrato sodico	»	0.05
Cloruro sodico	»	0,05
Acqua distillata	»	400,00

Si sterilizza, innesta e mette in termostato. Il liquido presenta identici fenomeni. Dopo 21 giorni si precipita sotto il benzoato con percloruro di ferro, e si tratta come la precedente. Anche qui dopo sei ore del gorgogliamento dell'aria attraverso la soluzione e l'HNO^3 fumante, dopo diluizione di questo si riconosce la nitro-benzina.

4° Esperimento.

Benzoato sodico	gr.	2.00
Solfato di potassa	»	0.05
Fosfato ammonico		0,10
Nitrato sodico	»	0,05
Cloruro sodico	»	0.05
Acqua distillata	»	400,00

Si tratta come la precedente, ed anche qui dopo 23 giorni si dimostra la presenza della nitrobenzina.

Adunque dalle precedenti ricerche si può concludere, che per azione del microorganismo sull'acido benzoico si ha formazione di benzolo. Il che depone anche in favore dell'ipotesi che l'azione del suddetto germe si esplica per gradi successivi.

*
* *

Ho istituito anche delle esperienze per vedere quale influenza potesse avere la posizione dell'OH sulla fermentazione. Preparai perciò delle soluzioni con gli acidi orto, e meta ossibenzoici nelle istesse condizioni dell'acido paraossibenzoico, però non riuscii mai ad ottenere in esse lo sviluppo del microorganismo. Il che depone certamente in favore dell'ipotesi, che perchè il detto microorganismo possa esplicare la sua azione è necessario che l'OH sia in posizione para; ed è un argomento in favore della teoria, che per gli enzimi ed i batterii vi debba essere un certo rapporto fra la struttura dell'alimento e quello della cellula.

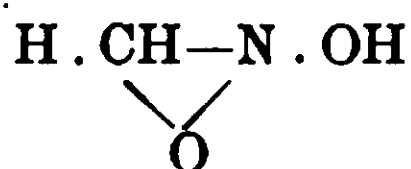
Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Conduttività elettrica di alcuni acidi idrossammici.

Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ.

(*Giunta il 4 settembre 1909*).

Da alcuni lavori di Palazzo [1] risulta che all'acido formidrossammico è da attribuirsi un tipo di struttura diverso da quelli fin qui presi in considerazione e precisamente la struttura

$$\mathrm{H.CH{-}N.OH}\quad(\mathrm{CH}\ \text{e}\ \mathrm{N}\ \text{legati ad}\ \mathrm{O})$$

Allo scopo di assodare se lo stesso tipo fosse pure da attribuirsi agli acidi omologhi, per consiglio dello stesso, ho eseguito su parecchi di essi, delle misure di conduttività elettrica ed il confronto di queste misure con quelle eseguite sull'acido formidrossammico mi porta a concludere che anche all'intero gruppo deve spettare lo stesso tipo di struttura che il Palazzo ha dimostrato per il primo termine della serie.

Da osservazioni di Hofmann sull' acido acetidrossammico e di Angeli sul benzidrossammico, risulta già, com' è noto, che queste sostanze sono di natura acida assai debole: così il primo è neutro

[1] Palazzo e Tamburello. Gazz. chim. ital., 37, pag. 1, (1907) e seg.

al tornasole, il secondo è indifferente al metilarancio. Io stesso ho potuto constatare che allorquando si tenta di neutralizzare l'acido acetidrossammico con una soluzione $^N/_{10}$ di NaOH, la colorazione dei varî indicatori (fenolftaleina, luteolo) si manifesta già dopo l'aggiunta di quantità insignificanti di alcali.

Ora le misure di conduttività elettrica recano anzitutto una riprova della debolissima natura acida di tali sostanze.

Furono studiati gli acidi:

formidrossammico . . .	K = 0,000010
acetidrossammico . . .	K = 0,0000028
propionidrossammico . .	K = 0,0000028
butirridrossammico. . .	K = 0,0000023
ossalidrossammico ([1]) . .	K = 0,000019
malonidrossammico. . .	K = 0,0000066
benzidrossammico . . .	K = 0,000075
anisidrossammico . . .	K = 0.000073
salicilidrossammico . . .	K = 0.00064

e per tutti, come si può infatti rilevare dai valori di K (K = 100 k), risultò sempre un grado di dissociazione debolissimo. Così per l'acido acetidrossammico, alla diluizione di 58 litri, alla quale il corrispondente carboacido, l'acetico, è in cifra tonda dissociato in ragione del 3 %, si calcola un grado di dissociazione che non ammonta alla decima parte 0,3. Da ciò è prevedibile che i suoi sali alcalini in soluzione acquosa devono mostrare una forte idrolisi, come infatti risulta dall'esperienza. Per la stessa ragione ho potuto determinare con buon risultato il peso molecolare dell'acido formidrossammico, adoperando come solvente l'acqua (calcolato 61, trovato 57).

Se, astraendo dal valore trovato per le costanti degli acidi idrossammici bibasici e per quelle degli acidi benzi- e salicilidrossamico, ove la natura elettronegativa del radicale fenilico e la presenza dell'ossidrile fenolico rinforzano le proprietà acide di queste

([1]) Questo acido, come gli altri malonidrossammico ecc. non entrano nel campo della presente ricerca nel senso di dimostrare se ad essi spettasse o no la stessa struttura dell'acido formidrossamico, ma ne ho voluto determinare le costanti di dissociazione, senza per nulla pronunziarmi sulla struttura di essi, solamente per estendere lo studio delle loro costanti ad altri acidi della stessa classe.

sostanze, si paragonano le costanti della serie omologa dell'acido formidrossammico con quelle degli acidi più deboli, [1] risulta che esse sono all'incirca dello stesso ordine di grandezza e che anzi, come risulta dal seguente confronto, stanno nella serie degli acidi deboli fra l'idrogeno solforato e l'acido borico:

H_2CO_3	K	$= 3{,}04 . 10^{-7}$
H_2S	»	$= 0{,}91 . 10^{-7}$
acidi idross: . .	»	$= 0{,}50 . 10^{-7}$
H_3BO_3	»	$= 1{,}7 . 10^{-9}$
HCN	»	$= 1{,}3 . 10^{-9}$

Le misure su riferite permettono, come precedentemente ho detto, di stabilire fra i vari omologhi delle relazioni più strette e più precise di quel che non sia possibile solo in base a determinazioni acidimetriche, le quali, com'è ovvio, sono rese malsicure dal fenomeno di neutralizzazione lenta, che è caratteristica per i « pseudoacidi ». Difatti, confrontando fra loro le varie costanti sopra riportate, e p. es. quella dell'acido formidrossammico 0,000010 con quella 0,0000028 dell'acido acetidrossammico o con quella 0,0000023 dell'acido butirridrossammico, si vede subito che esse non divergono neppure tanto quanto quelle dei rispettivi carboacidi, pei quali Ostwald [2] trovò

	100 K
acido formico	0,0214
» acetico	0,00180
» butirrico.	0,00149

Le conducibilità determinate sono dunque dello stesso ordine di grandezza, epperò è da concludersi che all'intera classe di sostanze spetta lo stesso tipo di struttura:

$$R - CH \quad N . OH$$
$$\diagdown \;\; O \;\; \diagup$$

[1] Walker e Cormack. J. Chem. Soc., *77*, 5.
[2] Zeitschr. f. Phy. Chem., *3*, pag. 174. (1889)

PARTE SPERIMENTALE.

Per le misure di conducibilità elettrica mi sono servito del noto apparecchio di Ostwald. L'acqua da me adoperata nelle seguenti ricerche avea la conduttività specifica 1.5×10^{-6} a 25°. Essa è stata preparata distillandola su permanganato potassico e idrato sodico in un apparecchio di vetro di Jena con refrigerante di stagno puro con un dispositivo ideato da H. Jones e E. Machay [1].

Acido formidrossammico.

Preparato secondo W. Jones [2]. Io l'ho cristallizzato diverse volte da due parti di etere formico ed una di etere acetico.

v	μ	100 m	100 K
16	0,41	0,10	0,0000099
32	0.72	0.18	0,000011
64	1.16	0,30	0.000014

K = 0,000010

Acido acetidrossammico.

Questo acido insieme con gli altri due omologhi fu preparato col metodo di Miolati, per azione cioè delle anidridi corrispondenti sul cloridrato d'idrossilamina [3].

v	μ	100 m	100 K
14,54	0.21	0,054	0,0000021
29.08	0,40	0,10	0.0000032
58,16	0,70	0.18	0,0000031

K = 0,0000028

Acido propionidrossammico.

v	μ	100 m	100 K
16	0,23	0.06	0,0000024
32	0,10	0,10	0,0000031

K = 0.0000028

(1) Zeits. phy. Chem., *22*, 337, (1897).
(2) Am. Chem. Journ., *20*, 1, (1898).
(3) Berichte, ***25***, 700.

Acido butirridrossammico.

v	μ	100 m	100 K
16	0,22	0,057	0,0000021
32	0,35	0,94	0,0000026

K = 0,0000023

Acido ossalidrossammico (1).

v	μ	100 m	100 K
32	0,90	0,23	0,000017
64	1,32	0,34	0,000018
128	2,10	0,55	0,000020

K = 0,000019

Acido malonidrossammico (2).

v	μ	100 m	100 K
32	0,52	0,13	0,0000059
64	0,81	0.21	0.0000072
128	1,12	0,29	0,0000068

K = 0,0000066

L'entrata del gruppo metilenico - CH_2 - ha diminuito notevolmente il valore della grandezza K. Essa è diventata circa 29 volte più piccola di quella dell'omologo inferiore.

Acido benzidrossammico (3).

v	μ	100 m	100 K
32	1,82	0,48	0,000077
64	2,11	0,56	0,000074

K = 0,000075

Acido salicilidrossammico (4).

v	μ	100 m	100 K
16	3,80	1,00	0,00064
32	5,01	1.33	0,00056
64	7,50	1,99	0,00063
128	11,15	2,96	0,00063

K = 0,00064

(1) Lossen, Annalen, *230*, pag. 315.
(2) Hantzsch, Berichte, *27*, 803.
(3) A. Jeanrenaud. B., *22*, 1272
(4) Tingle - Am. Chem. Journ., *24*, 52, (1900).

Per l'entrata dell'ossidrile in posizione orto la costante è diventata 8 volte e mezzo più grande di quella dell'acido benzidrossammico. Nei carboacidi corrispondenti, benzoico e salicilico, l'ossidrile, come è ovvio, deve produrre un aumento maggiore; infatti per l'acido benzoico K = 0,006; per l'acido salicilico K = 0.102, cioè una costante 17 volte più grande della prima.

Acido anisidrossammico (1).

v	μ	100 m	100 K
128	3.55	0,95	0,000072
256	4.91	1,32	0,000075
512	6,92	1,87	0,000073

K = 0,000073

Istituto Chimico della R. Università di Palermo.

Velocità di reazione fra $CuSO_4$ e KI.

Nota di E. OLIVERI MANDALÀ.

(*Giunta il 28 dicembre 1909*)

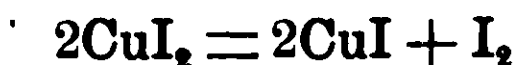
Quando si mescolano soluzioni diluite di solfato di rame e ioduro di potassio, la reazione si compie lentamente e l'iodio si mette in libertà con una velocità misurabile. la quale per forti diluizioni diventa piccolissima.

$$2CuSO_4 + 4KI = 2CuI + 2K_2SO_4 + I_2$$

e con la teoria dei ioni

$$2Cu + 4I = 2CuI + I_2$$

Traube (2) ammette che si formi in un primo tempo l'ioduro rameico, il quale si trasforma tosto in ioduro rameoso e iodio, e tanto più rapidamente quanto più concentrate sono le soluzioni:

$$2CuSO_4 + 4KI = 2K_2SO_4 + 2CuI_2$$
$$2CuI_2 = 2CuI + I_2$$

(1) Rimini, Gazz. chim. ital. *31*, 89, (1901).
(2) Berichte, *17*, 1064, 1884.

Infatti egli ha potuto osservare che una soluzione di 0.4 di KI in 100 cc. di acqua, mescolata con 0, 3 gr. di solfato di rame ($CuSO_4 + + 5H_2O$) in altrettanta acqua, non contiene nè iodio libero, nè ioduro rameoso.

Al contrario se si mescolano soluzioni concentrate di KI e $CuSO_4$ da cui si è separato I e CuI, e si aggiunge dopo una sufficiente quantità di acqua, l'iodio e l'ioduro ramoso spariscono lentamente e la soluzione diventa limpida.

Da ciò l'autore conchiude che per azione dei ioduri metallici sul $CuSO_4$ formasi anzitutto l'ioduro rameico solubile che non è capace di esistere allo stato solido e si conserva inalterato solo in soluzioni molto diluite, in quelle più concentrate si decompone in I e CuI.

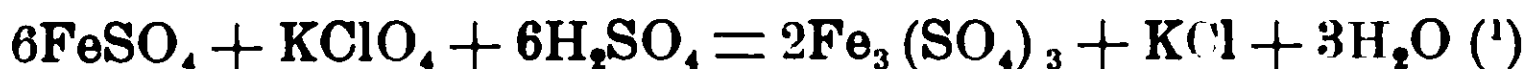
In soluzione perciò sussisterebbe l'equilibrio:

$$2CuI_2 \rightleftarrows 2CuI + I_2$$

Espongo con questa Nota i risultati avuti determinando la velocità con la quale avviene la reazione fra queste due sostanze.

Calcolando la costante per una reazione di terzo ordine si sono avuti dei valori abbastanza concordanti; epperò la reazione fra $CuSO_4$ e KI è senza dubbio una reazione trimolecolare, quantunque dall'equazione stechiometrica sopra scritta si sarebbe aspettata una reazione esamolecolare, essendo sei le molecole che prendono parte alla reazione. E' da osservare però che nelle reazioni polimolecolari solamente in casi rarissimi i dati sperimentali si accordano con la teoria, così che non si è potuta trovare sempre una stretta dipendenza tra il numero delle molecole e l'ordine di grandezza di una reazione.

L'ossidazione di un sale ferroso in ferrico per mezzo del clorato potassico

$$6FeSO_4 + KClO_4 + 6H_2SO_4 = 2Fe_3(SO_4)_3 + KCl + 3H_2O \text{ (}^1\text{)}$$

la riduzione dell'acido bromico per mezzo dell'acido iodidrico

$$HBrO_3 + 6HI = HBr + 3I_2 + 3H_2O \text{ (}^2\text{)}$$

la decomposizione dell'idrogeno arsenicale in As e H

(1) A. Noyes e Wason, Zeits., f. Phy. Chem., *22*, 210, 1897.
(2) A. Noyes, Zeits. f. Phy. Chem., *18*, 118, 1895.

$$4AsH_3 = As_4 + 6H_2$$ [1]

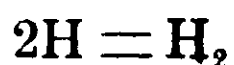
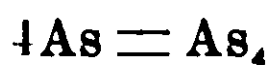
e molte altre ancora, risultano rispettivamente tri- mono- e bimolecolari, quantunque il numero delle molecole che prende parte alle singole reazioni sia di 13, 4 e 7. Ma poichè considerazioni teoretiche, cinetiche e termodinamiche, parlano in favore dell'influenza del numero delle molecole, i risultati anormali sperimentali possono, secondo il van't Hoff, mettersi benissimo di accordo con i dati teorici, quando si pensa che le equazioni stechiometriche rappresentano il risultato finale in un processo chimico.

Se si ammette che tutte le reazioni intermedie che avvengono in un processo chimico procedano con velocità differenti, è ovvio che possono essere di preferenza misurate e quindi algebricamente espresse quelle che si compiono con velocità più piccole rispetto alle altre.

Così, per esempio, nel caso della decomposizione dell'idrogeno arsenicale in As e H si ammette che essa avvenga in due o più fasi: nella prima si ha la decomposizione nel senso qui espresso:

$$AsH_3 = As + 3H$$

e questo è il processo che procede con una velocità tanto piccola da potere essere misurata; nelle altre fasi si avrebbe:

$$4As = As_4$$
$$2H = H_2$$

reazioni che procederebbero così presto che in un tempo piccolissimo quantità abbastanza grandi di atomi As e H si riuniscono in molecole, sfuggendo alle misure.

PARTE SPERIMENTALE

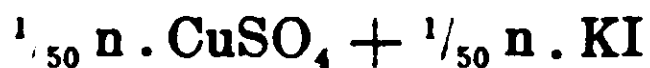
Nelle seguenti ricerche ho adoperato soluzioni equimolecolari di solfato di rame e ioduro di potassio della concentrazione $^1/_{50}$, $^1/_{45}$, $^1/_{40}$, $^1/_{30}$ normale.

Le misure furono eseguite alla temperatura di 25°. La titolazione dell'iodio nei diversi tempi si fece pipettando dal miscuglio della reazione 10 cc. di liquido e titolando l'iodio con una solu-

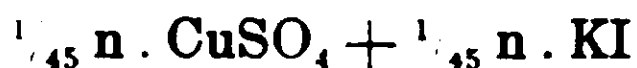
(1) E. Cohen, Studien zur Chemiscen Dynamik, Leipzig, 1896; W. Ostwald, Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, Leipzig, 1897, S. 291.

zione $^1/_{50}$ n. di iposolfito, dopo avere fortemente diluito per arrestare il corso della reazione. Con t indico i tempi in minuti, con A e con x le quantità rispettive di sostanza originaria e di sostanza trasformata espressa in gr. di iodio per 1000, con K_2 e K_3 le costanti di 2° e 3° ordine moltiplicate per 100.

Esperienza 1ª

$^1/_{50}$ n . $CuSO_4$ + $^1/_{50}$ n . KI

t	x	A-x	K_2	K_3
20	0,483	4,597	5,3	0,21
40	0,888	4,192	5.3	0,21
60	0.961	4,119	3,9	0,17

Esperienza 2ª

$^1/_{45}$ n . $CuSO_4$ + $^1/_{45}$ n . KI

t	x	A-x	K_2	K_3
11	0,482	5,161	8,4	0,27
25	0,787	4,856	6.4	0,22
40	0,990	4,653	5,3	0.18
60	1,143	4.500	4.2	0,14

Esperienza 3ª

$^1/_{40}$ n . $CuSO_4$ + $^1/_{40}$ n . KI

t	x	A-x	K_2	K_3
10	0,355	5,994	5.9	0,13
16	0,576	5,773	6,2	0,16
23	0,912	5,437	7,2	0,19
30	0,961	5,389	5,9	0.16
38	1,104	5,245	5,5	0,15

Esperienza 4ª

$^1/_{30}$ n . $CuSO_4$ + $^1/_{30}$ n . KI

t	x	A-x	K_2	K_3
5	0,483	7.983	1,2	0,17
10	1,143	7,324	1,5	0,23
15	1.498	7,149	1.3	0,18
20	1,777	6,870	1,2	0,18

Se si confrontano ora i valori K_2 e K_3 si osserva che essi non sono perfettamente costanti, forse a causa delle varie azioni disturbatrici che intervengono durante il prooesso, come ad es. la formazione dell'ione complesso I_3 [1] ecc.

[1] Price, Zeits. f. Phy. Chem., *27*, 484, 1898.

Risulta però evidente dal confronto delle due costanti che i valori di K_3 alle diverse diluizioni e, ad una stessa diluizione, nei varii tempi, si mantengono relativamente a K_2 più costanti.

Paragonando infatti le due serie di costanti alle varie diluizioni, quando p. es. un settimo della sostanza si è trasformata, si avrà [1]:

Esper.	Conc.	K_2	K_3
1ª	$^1/_{50}$ n.	4,6	0,19
2ª	$^1/_{45}$ n.	5,7	0,20
3ª	$^1/_{40}$ n.	7,2	0,15
4ª	$^1/_{30}$ n.	1,4	0,20

I valori della costante K_3 variano quindi molto meno di quelli della costante K_2, opperò la reazione è senza dubbio trimolecolare.

Una riprova di ciò si ha applicando la formula di van't Hoff [2] pei casi in cui le azioni disturbatrici non lasciano decidere l'ordine di una reazione.

$$n. = \frac{\log.\left(\frac{dC}{dt}\right) - \log.\left(\frac{dC'}{dt'}\right)}{\log. C - \log. C'}$$

ove $C = A - x$ è la concentrazione variabile nel tempo t, ed n l'ordine della reazione.

Se si prendono ora due determinazioni con differenti valori di C (esper. 1ª e 3ª) si avrà

t'	$A' - x'$	$-\frac{dc'}{dt'}$
0	5,08	
60	4,119	0,0143 $n = 3$
t	$A - x$	$-\frac{dc}{dt}$
0	6,35	
30	5,389	0,032

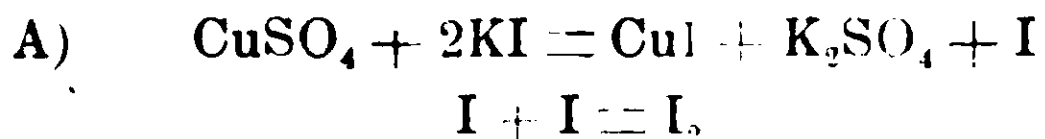
E per altri valori di t, dalla esperienza 1ª e 4ª; 1ª e 2ª; 3ª e 4ª 3ª e 5ª; 2ª e 3ª, si ricava:

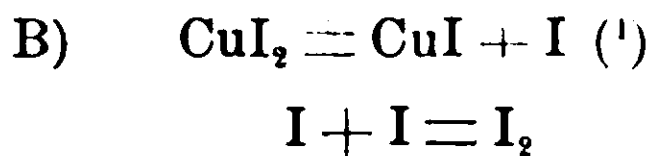
(1) Noyes, Zeits. f. Phy. Chem., *18*, 119; *22*, 215; *27*, 583.
(2) Etudes, pag. 87 e Vorlesungen, vol. I, pag. 194.

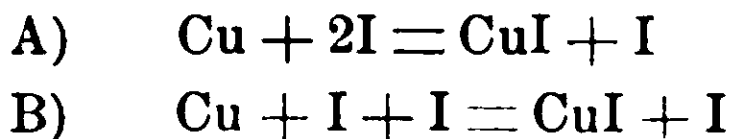
t	A	A — x	n
40	5,08	4,192	2,9
20	0,467	6,87	
20	5,08	4,597	3,4
25	5,643	4,856	
20	8,467	6,87	3,6
38	6,35	5,245	
60	5,643	4,5	3,5
15	8,467	7,149	
40	5,643	4,653	3,4
23	6,35	5,437	

La media dei valori così calcolati è per n 3,3; una conferma che la reazione fra il solfato di rame e l'ioduro di potassio è di terzo ordine e che perciò la velocità di formazione dell'iodio è approssimativamente proporzionale alla concentrazione del solfato di rame, e al quadrato della concentrazione dell'ioduro di potassio.

I rapporti stechiometrici quindi secondo i quali, in base ai risultati avuti agirebbero, il solfato di rame e l'ioduro potassico, sarebbero espressi dalle equazioni seguenti:

$$\text{A)} \quad CuSO_4 + 2KI = CuI + K_2SO_4 + I$$
$$I + I = I_2$$

e ove si ammetta col Traube la preliminare formazione di ioduro rameico

$$CuSO_4 + 2KI = CuI_2 + K_2SO_4$$
$$\text{B)} \quad CuI_2 = CuI + I \text{ (1)}$$
$$I + I = I_2$$

Ne risulta che alla luce della teoria della dissociazione elettrolitica (poichè bisogna ammettere nelle condizioni in cui ho operato una completa dissociazione delle molecole in ioni) non si può più porre in base ai risultati avuti la questione se nella reazione fra solfato di rame e ioduro potassico abbia luogo o pur no la preliminare formazione dell'ioduro rameico instabile, inquantochè le equazioni A e B si identificherebbero:

$$\text{A)} \quad Cu + 2I = CuI + I$$
$$\text{B)} \quad Cu + I + I = CuI + I$$

(1) Questa sarebbe la reazione misurabile.

Lavoro eseguito nel Regio Istituto Chimico di Palermo.

Direttore responsabile Prof. **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

Sulla formazione del cheto-asarone.

Nota di VINCENZO PAOLINI.

(Giunta il 24 agosto 1909).

Gli studi fatti in questi ultimi anni da Wallach e Pond [1], da Hell e Portmann [2] hanno dimostrato che i dibromuri dei composti a catena propenilica quando vengono trattati con potassa alcoolica danno origine a dei chetoni della formula generale $R.CO.CH_2.CH_3$.

Partendo dal dibromo-anetolo, dal dibromo-isosafrolo, dal dibromo-etil-isoeugenolo Wallach e Pond prepararono i corrispondenti chetoni $C_6H_4(OCH_3)CO.CH_2CH_3$, $C_6H_3(O_2CH_2)COCH_2CH_3$ e $C_6H_3\langle^{CH_3O}_{C_2H_5O}\rangle COCH_2.CH_3$. scaldando per più ore una soluzione del bromo-derivato, in alcool metilico, in presenza di metilato sodico, e distillando in corrente di vapor d'acqua il prodotto della reazione.

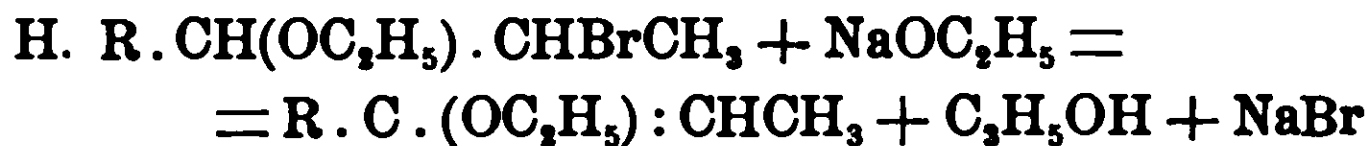
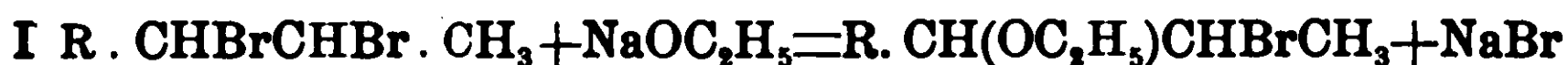
Carl Hell [3] nel processo di reazione tra etilato sodico e bromuro di propenile ammette due fasi distinte: nella prima il bromo in posizione α rispetto al nucleo aromatico è sostituito dall'etossile, e solo nella seconda fase avviene la separazione completa dell'acido bromidrico se c'è abbastanza alcali presente.

Cosicchè la formazione dei chetoni ottenuti contemporaneamente da O. Wallach e C. Hell è interpretata secondo quest'ultimo con le seguenti quattro equazioni:

$$\text{I} \quad R.CHBrCHBr.CH_3 + NaOC_2H_5 = R.CH(OC_2H_5)CHBrCH_3 + NaBr$$

$$\text{II.} \quad R.CH(OC_2H_5).CHBrCH_3 + NaOC_2H_5 = \\ = R.C.(OC_2H_5):CHCH_3 + C_2H_5OH + NaBr$$

$$\text{III.} \quad R.C.(OC_2H_5):CH.CH_3 + H_2O = RC(OH):CH.CH_3 + C_2H_5OH$$

$$\text{IV.} \quad R.C.(OH):CH.CH_3 = R.CO.CH_2.CH_3$$

si forma cioè un etere non saturo che viene poi saponificato dall'acqua per cui prende origine un alcool terziario non saturo, dal quale per trasposizione molecolare si passa al chetone.

(1) B. B., *28*, 3, 1895, pag. 2714.
(2) B. B., *29*, 1, 1896, pag. 680.
(3) Loco citato.

La reazione del Wallach è di indole generale, ma recentemente Bechstroem [1] e più tardi Tibor Szechi [2] cercarono invano di isolare per azione della potassa alcolica sul dibromoasarone, il chetone corrispondente; secondo Bechstroem si origina un olio che bolle a 186°-187°, H = 9 mm., e dal quale col riposo si deposita una piccola quantità di cristalli fusibili a 106°; mentre Szechi nelle identiche condizioni ottenne un olio appiccaticcio, di odore sgradevole e che non presenta i caratteri di una sostanza pura.

Per isolare il puro chetone, nello scorso anno ho studiato anch'io l'azione della potassa alcolica sul dibromo-asarone, e senza variare le condizioni di operazione del Bechstroem ottenni un olio che presentava tutti i caratteri sopra ricordati.

L'olio non è una sostanza pura perchè contiene ancora bromo.

Se si scalda per qualche tempo l'olio contenente bromo con zinco in polvere e soluzione acquosa di potassa, si arriva ad eliminare completamente l'alogeno; e l'olio risultante depurato ancora per ebollizione con H_2SO_4 al 20 % conduce al chetone puro, ben cristallizzato.

Il dibromo-asarone si prepara nel modo migliore, come consiglia la Casa Schimmel [3] aggiungendo la quantità calcolata di bromo ad una soluzione di asarone in etere di petrolio ben raffreddata: si separa quasi subito il dibromo-asarone sufficientemente puro, fusibile a 85°-86°.

Gr. 20 di dibromo-asarone sciolti in gr. 200 di alcool a 95° si addizionano di gr. 8 di KOH (calcolato 6,06) sciolto in 12 cc. di acqua e la miscela si fa bollire a ricadere per 5-6 ore, indi si diluisce con acqua, si distilla l'alcool a b.m., ed il residuo oleoso si estrae con etere. Si lava la soluzione eterea ripetutamente con acqua fino a reazione neutra, si dissecca con cloruro di calcio, si distilla l'etere ed il residuo si fraziona nel vuoto.

A 184°, H = 12 mm. bolle un olio appena giallognolo, contenente ancora piccole quantità di bromo e che rappresenta il 60 % dell'asarone impiegato.

(1) Arch. Farm., 1904, pag. 101.
(2) B. B., 1906, pag. 2421.
(3) Bulletin semestriel, ottobre 1898.

Per eliminare il bromo si riscalda per qualche ora, alla temperatura del b.m. bollente, l'olio grezzo con polvere di zinco e soluzione acquosa di potassa; si estrae con etere, si lava con acqua fino a reazione neutra, si distilla l'etere disseccato, ed il residuo oleoso si fraziona nel vuoto.

A 184°-186°, H = 12 mm. bolle un olio quasi incoloro che non contiene traccie di bromo. All'analisi dà i seguenti risultati:

Gr. 0.241 di sostanza diedero gr. 0,563 di CO_2 e gr. 0,174 di H_2O. Per 100 parti:

Calc. per $C_{12}H_{16}O_4$: C 64.23; H 7.20; trovato: C 63.71; H 8,02.

L'analisi dimostra che si tratta di asarone più un atomo di ossigeno. ma il prodotto non è ancora puro: agitato con soluzione acquosa di cloridrato di semicarbazide dà solo una piccolissima quantità di semicarbazone. bianco, cristallizzato.

Gr. 10 di olio privo affatto di bromo si riscaldano a ricadere per 4-5 ore con acido solforico al 20 %: durante il riscaldamento il liquido acido si colora in verde, mentre l'olio imbrunisce e va al fondo. La massa fredda viene estratta con etere, e l'etere lavato con acqua fino a reazione neutra. Si distilla il solvente, ed il residuo denso, oleoso, viene frazionato nel vuoto.

A 186°, H = 13 mm. passa completamente un olio appena colorato in giallo, inodoro, e che dopo qualche tempo si rapprende quasi completamente in solido.

Per separare un po' di sostanza rimasta ancora oleosa si distende la massa su mattonella porosa, e la parte solida viene ricristallizzata dall' alcool diluito e caldo. Per raffreddamento della soluzione alcoolica si depositano aghi bianchi, splendenti, che raccolti su filtri, lavati. e disseccati su H_2SO_4, rammolliscono a 106°, fondono a 108°. Analisi:

Gr. 0,2039 di sostanza disseccata su H_2SO_4 danno 0,4785 di CO_2 e 0,1318 di H_2O. Per cento parti:

Calcolato per $C_{12}H_{16}O_4$: C 64,23; H 7,20; trovato: C 64,00; H 7.18.

È così confermato che la sostanza è asarone più un atomo di ossigeno: l'atomo di ossigeno si trova sotto forma di carbonilo perchè dà il semicarbazone, l'ossima: ma il carbonilo è chetonico, e come chetone non dà la reazione aldeidica di Angeli-Rimini; difatti trattando la sua soluzione alcoolica alcalina coll' acido del

Piloty non dà luogo alla formazione del sale di rame di un acido idrossammico, nè alla colorazione rosso-ciliegia del sale ferrico.

Semicarbazone. Si ottiene al solito modo agitando la soluzione alcolica della sostanza con una soluzione acquosa satura di cloridrato di semicarbazide e di acetato sodico, adoperando un leggiero eccesso di questi ultimi. Immediatamente il tutto si rapprende in una massa cristallina che si raccoglie su filtro, si lava con acqua fredda, e si ricristallizza dall'alcool acquoso bollente.

Laminette bianche, splendenti, fusibili a 182°-183°. Analisi:

Gr. 0,1576 di sostanza disseccata su H_2SO_4 danno cc. 19,4 di N t° = 11, H = 762 mm.

Calcolato per $C_{13}H_{19}O_4N_3$: N 14,97; Trovato N 14,70.

La parte oleosa assorbita dalle mattonelle porose estratta con etere dà anch'essa un semicarbazone fusibile a 182°: col tempo si rapprende cristallina.

Il chetone da me preparato è l'α chetone $R.CO.CH_2.CH_3$, come tutti gli altri preparati nelle identiche condizioni da Wallach e Pond, perchè anche questo scaldato in tubo chiuso con H_2SO_4 dà acido propionico che distilla col vapor d'acqua ed è riconoscibile al sale di argento.

Alcuni anni fa io e De Conno [1] studiammo per incarico del prof. Balbiano l'azione della potassa alcoolica sul dibromo-anetolo per ottenere un preteso glicole preparato da Varenne e Godefroi [2].

Operando nelle identiche condizioni dei due chimici francesi, io e De Conno, trovammo che il prodotto che si forma nella reazione non è il glicole $C_{11}H_{14}O_3$, ma la sua anidride $C_{10}H_{12}O_2$.

Anche qui ottenevamo un olio non completamente puro perchè conteneva sempre piccole quantità di bromo. Depurato per l'azione dello zinco in presenza di alcali, e per susseguente ebollizione con H_2SO_4 al 20 % si arrivava al chetone puro che presentava gli stessi identici caratteri dell' Anisil-chetone ottenuto da Wallach e Pond.

[1] Sui 1-ossimetil-p-fenil-1-2-propilen-glicoli-stereoisomeri di L. Balbiano: Rend. della R. Accademia dei Lincei, Vol. 16°, serie V, fascicolo 7°.
[2] Comp. rend., *140*, 1905, 591.

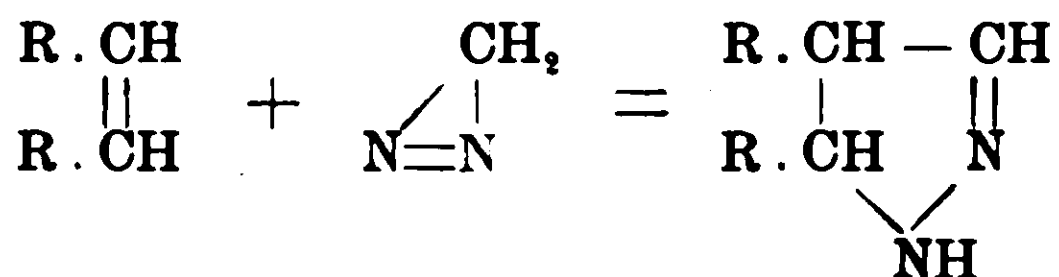
Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Roma.

Sintesi col diazo-metano. Nuova preparazione del pirazolo.

Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ.

(Giunta il 10 settembre 1909).

La reazione sintetica fra il diazo-metano ed i derivati etilenici conduce, come dimostrò Pechmann, a composti della pirazolina secondo lo schema:

$$\begin{array}{c} R.CH \\ \| \\ R.CH \end{array} + \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \; | \\ N{=}N \end{array} = \begin{array}{c} R.CH - CH \\ | \qquad \| \\ R.CH \quad N \\ \diagdown \; \diagup \\ NH \end{array}$$

Ora essendosi finora sperimentati in questo senso oltre all'etilene stesso [1], principalmente alcuni derivati contenenti il carbossile (eteri: acrilico, fumarico, cinnamico) [2] od il carbonile (chetoni, chinoni) [3], ho voluto estendere tale reazione, allo scopo di indagare quale influenza esercitano su di essi varii sostituenti del gruppo etilenico. Le esperienze eseguite finora con l'amilene (trimetil-etilene), lo stilbene, lo stirolo ed il bromuro di vinile hanno portato al risultato:

1° che fra queste sostanze le due prime sono affatto indifferenti all'azione del diazometano: sembra perciò che la sostituzione di parecchi radicali, alcoolici o aromatici, agli atomi di idrogeno dell'etilene, ostacoli la sintesi in parola;

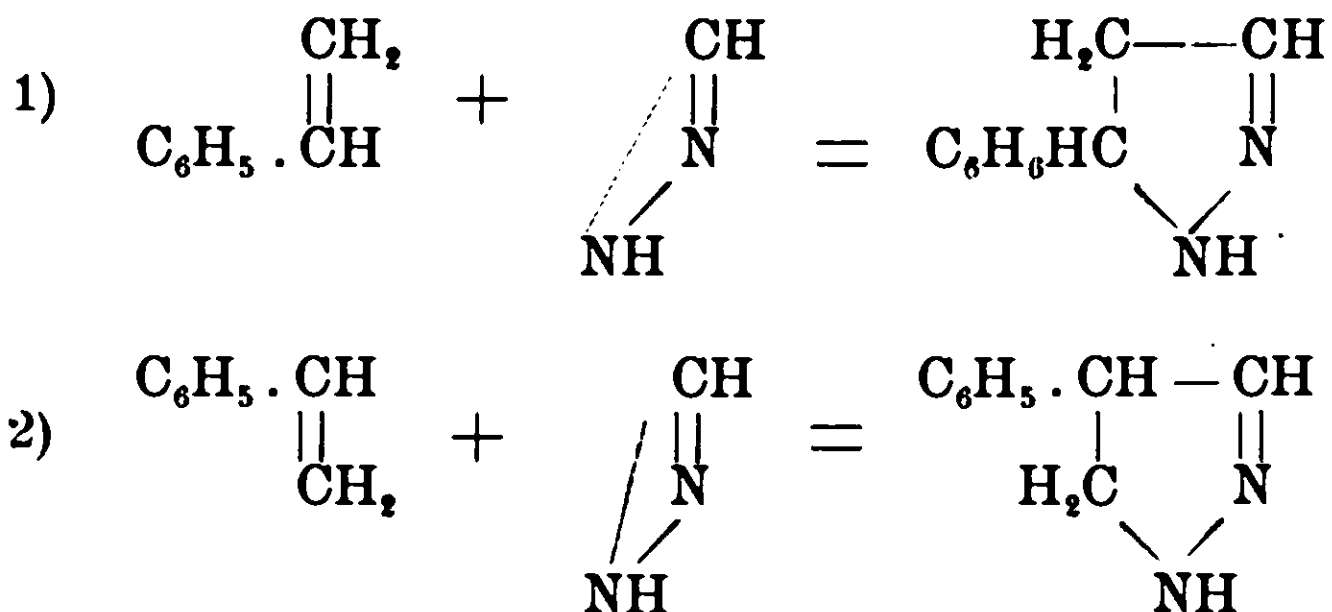
2° che anche la presenza di un solo radicale aromatico, come nello stirolo $C_6H_5.CH{:}CH_2$, è sfavorevole alla reazione, la quale è lenta, conducendo infine ad una fenil-pirazolina. Questo risultato è tanto più notevole con lo stilbene e lo stirolo, inquantochè l'etere cinnamico, che pure è un derivato fenilico dell'etilene si condensa col diazo-metano con tutta facilità. La ragione di quest'ultimo fatto è probabilmente da ricercarsi nella natura decisamente elettronegativa del carbossile.

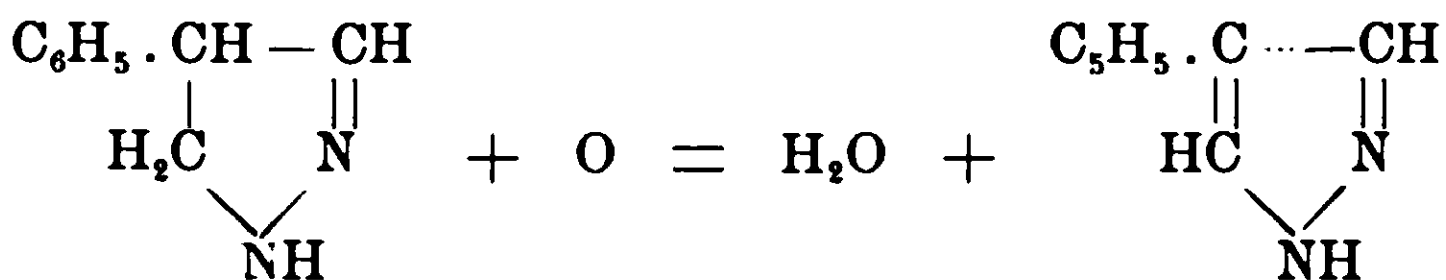
Nella condensazione fra diazometano e stirolo, per la formula assimetrica di quest'ultimo, potevano prendere origine due deri-

(1) Azzarello, Gazz. chimic. ital., *36*, 618; (1906).
(2) Pechmann e Burkard, Berichte., *33*, 3590 (1900).
(3) Pechmann e Seel, Berichte. *32*, 2292 (1899).

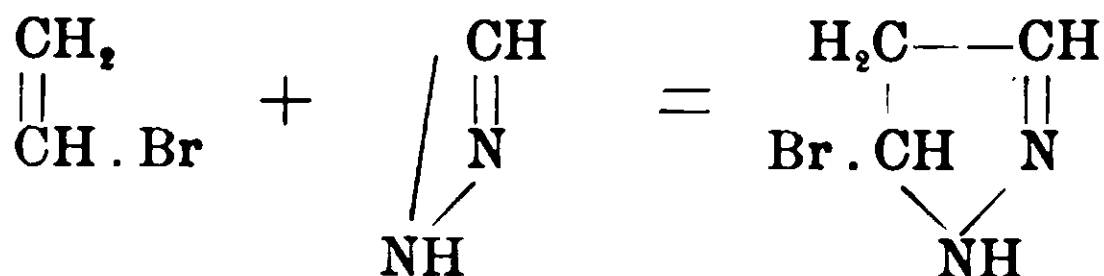
vati isomeri di struttura della fenil-pirazolina a secondo che l'atomo di azoto del diazometano si fosse unito al carbonio portante il radicale fenilico o al carbonio metilenico:

$$1)\quad \begin{array}{r} CH_2 \\ \| \\ C_6H_5\,.\,CH \end{array} + \begin{array}{c} CH \\ \| \\ N \\ \diagup \\ NH \end{array} = \begin{array}{c} H_2C\text{---}CH \\ |\qquad\;\; \| \\ C_6H_6HC\quad N \\ \diagdown\;\diagup \\ NH \end{array}$$

$$2)\quad \begin{array}{l} C_6H_5\,.\,CH \\ \qquad\;\; \| \\ \qquad\; CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} CH \\ \| \\ N \\ \diagup \\ NH \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5\,.\,CH-CH \\ |\qquad \| \\ H_2C\quad N \\ \diagdown\;\diagup \\ NH \end{array}$$

La reazione però è andata secondo lo schema 2, poichè il prodotto della reazione ossidato con acqua di bromo mi ha fornito il 3-fenil-pirazolo di Buchner e Dessauer dal punto di fusione 228° [1].

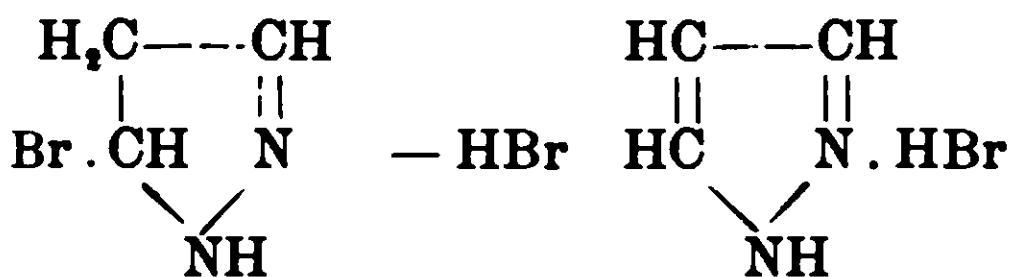
$$\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,CH-CH \\ |\qquad \| \\ H_2C\quad N \\ \diagdown\;\diagup \\ NH \end{array} + O = H_2O + \begin{array}{c} C_5H_5\,.\,C\text{---}CH \\ \|\qquad \| \\ HC\quad N \\ \diagdown\;\diagup \\ NH \end{array}$$

Il comportamento dell'etilene monobromurato (con l'atomo di bromo fortemente elettronegativo), sostanza che reagisce col diazometano assai vivacemente, viene a confermare l'idea che i sostituenti negativi agevolino grandemente la sintesi. In questa reazione però, invece della bromopirazolina instabile che dovrebbe formarsi, si ricava esclusivamente e quantitativamente il bromidrato del pirazolo, quasi puro ed in pochi istanti.

La reazione, come è ovvio, deve interpretarsi nel senso che in una prima fase sia avvenuta la condensazione fra il bromuro di vinile ed il diazometano con formazione di una bromopirazolina:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH\,.\,Br \end{array} + \begin{array}{c} CH \\ \| \\ N \\ \diagup \\ NH \end{array} = \begin{array}{c} H_2C\text{---}CH \\ |\qquad \| \\ Br\,.\,CH\quad N \\ \diagdown\;\diagup \\ NH \end{array}$$

la quale, per la sua instabilità, abbia eliminato acido bromidrico per dar luogo alla formazione del bromidrato del pirazolo.

[1] Berichte, *26*, 261 (1893).

Ed infatti quando si tenta di bromurare la pirazolina si ottiene sempre il pirazolo [1].

```
H₂C———CH                HC———CH
 |     ||               ||    ||
Br.CH   N    — HBr     HC     N.HBr
   \   /                  \   /
    NH                     NH
```

Fra i metodi di preparazione del pirazolo è questo senza dubbio il più comodo ed il più rapido, e da preferirsi tanto a quello di Pechmann (acetilene e diazometano) che dura delle settimane, quanto a quello di Balbiano (epicloridrina e idrazina) anch'esso lungo e costoso.

PARTE SPERIMENTALE.

Stirolo e diazometano. — Se si lasciano reagire quantità equimolecolari di diazometano e stirolo in etere assoluto, solo dopo un tempo abbastanza lungo (parecchi giorni) si completa la reazione. A caldo invece la condensazione avviene molto più rapidamente.

Se si riscalda a lieve calore a b. m. gr. 2 di stirolo sciolto in poco etere assoluto e gr. 0,88 di diazometano (svolto da gr. 6 di nitroso-metiluretano) in 50 cc. di etere, dopo poche ore il colorito giallo della soluzione è del tutto scomparso. Facendo passare nella soluzione eterea una corrente di acido cloridrico secco si separa il prodotto della reazione sotto forma di cloridrato (cloridrato della fenil-pirazolina).

Io ho preparato ed analizzato il cloroplatinato, che seccato su acido solforico nel vuoto, mi ha dato all'analisi i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2556 di sostanza fornirono gr. 0,0705 di platino.

II. Gr. 0,2926 » » cc. 20,7 di N a 14° e 764 mm.

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$(C_9H_{10}N_2\text{-}HCl)PtCl_4$
N %	27.35	—	27.64
Pt %	—	8,36	8,01

[1] Wirsing, Journal fur Prack. Chem., *50*, 544 (1894).

L'ossidazione della fenilpirazolina in fenilpirazolo fu eseguita sciogliendo in acqua il cloridrato, neutralizzando la soluzione con potassa ed estraendo con etere. Per evaporazione del solvente rimase la fenilpirazolina che fu sospesa in acqua ed ossidata a freddo con acqua di bromo. Dopo poco tempo si depositò il 3-fenil-pirazolo che cristallizzato dall'alcool fuse a 228°.

Bromuro di vinile e diazometano. — Gr. 5 di bromuro di vinile in pòco etere assoluto furono addizionati ad una soluzione eterea di diazometano (gr. 1,9 circa di diazo, ottenuti da cc. 10 di nitrosometil-uretano). Dopo un'ora il colorito giallo dell'etere era tutto scomparso. Per evaporazione dell'etere rimase una sostanza impregnata di un olio rossastro che col riposo in massima parte solidificò. La sostanza spalmata su lastra porosa si spoglia di quel po' di olio rossastro e forma delle squamette bianche molto igroscopiche (bromidrato del pirazolo). Sciolta questa in poca acqua, si neutralizzò il liquido acquoso con potassa ed indi si estrasse con etere, il quale per evaporazione abbandonò una sostanza cristallizzata in bei aghi lunghi parecchi centimetri. Essa fonde a 69° ed in tutte le sue proprietà si è mostrata identica al pirazolo di Buchner e Balbiano. Dà infatti sali ben cristallizzati con l'acido cloroplatinico, picrico, ecc, con cloruro mercurico un precipitato bianco. La seguente determinazione di azoto ha dato:

Gr. 0,1121 di sostanza fornirono cc. 39,3 di N (12°, 758 mm.).
Su 100 parti:

Calcolato per $C_3H_4N_2$: N % 41,17; trovato : N % 41,38.

Istituto Chimico della R. Università di Palermo.

Sintesi col diazo-metano.

Nota II di E. OLIVERI-MANDALÀ.

(*Giunta il 10 settembre 1909*).

Nella Nota precedente feci rilevare che la condensazione del diazo-metano con sostanze contenenti il doppio legame fra carbonio e carbonio, è influenzata notevolmente dalla presenza di atomi o gruppi atomici attaccati al carbonio e dedussi con molta proba-

bilità che gli elementi o gruppi di elementi con carattere chimico spiccatamente elettro-positivo impediscono o ritardano l'azione condensante del diazo-idrocarburo grasso, mentre gli elementi o gruppi di elementi elettro negativi facilitano tale reazione.

Anche nelle condensazioni del diazo-metano ed etano con sostanze a triplo legame fra carbonio ed azoto avviene lo stesso fenomeno.

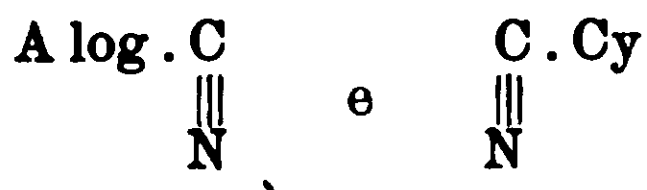
Peratoner ed allievi [1] per i primi, guidati dalla analogia di comportamento fra gli aggruppamenti

$$\begin{matrix} -C \\ ||| \\ -C \end{matrix} \quad e \quad \begin{matrix} -C \\ ||| \\ N \end{matrix}$$

tentarono questo genere di sintesi. Le sostanze da loro sperimentate furono i nitrili: benzo-ed acetonitrile, il cianogeno, i composti alogenati di esso, e l'acido cianidrico. Mentre quest'ultimo si lasciò semplicemente eterificare dal diazo-metano, — risultato che Peratoner e Palazzo hanno interpretato ammettendo per l'acido prussico invece della struttura normale $H.C \equiv N$, quella isonitrilica $C = N.H$, — l'aceto ed il benzo-nitrile non reagirono affatto nè col diazo-metano, nè col diazo-etano, che in generale suole reagire con maggiore energia; il cianogeno invece ed i suoi derivati alogenici si condensarono con viva reazione fornendo i corrispondenti derivati dell'osotriazolo.

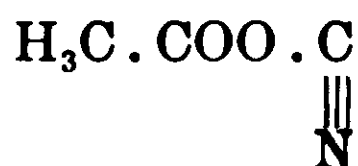
Risulta quindi chiaramente che la reazione del diazo-metano con sostanze contenenti il triplo legame fra carbonio ed azoto non è d'indole generale e che sulla facilità a reagire del triplo legame esercitano una notevole influenza i sostituenti dell'atomo di carbonio.

Infatti, i radicali CH_3 e C_6H_5 nell'aceto e nel benzo-nitrile impediscono la condensazione del diazo ai tripli legami, mentre gli alogeni ed il cianogeno stesso, radicali fortemente elettro-negativi

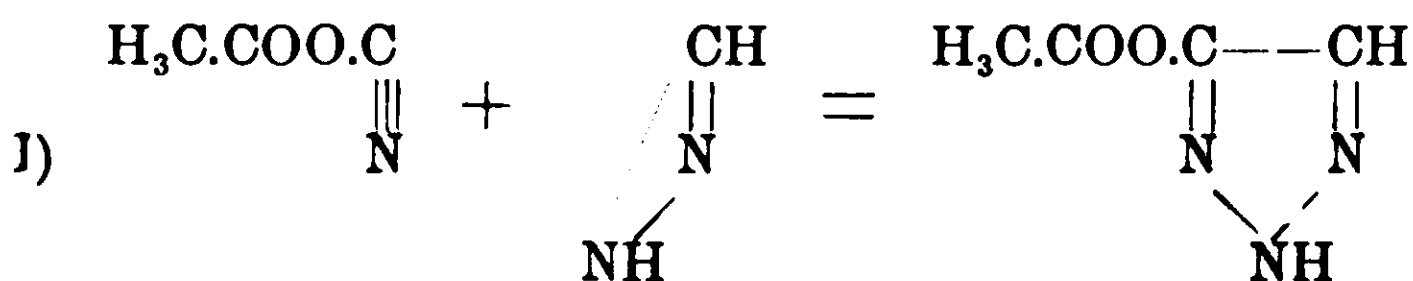
$$\begin{matrix} Alog.C \\ ||| \\ N \end{matrix} \quad e \quad \begin{matrix} C.Cy \\ ||| \\ N \end{matrix}$$

rendono non solamente facile la sintesi, ma addirittura violenta la reazione. Una ulteriore conferma della facilità con la quale i sostituenti negativi agevolino queste sintesi l'ho avuto nella rea-

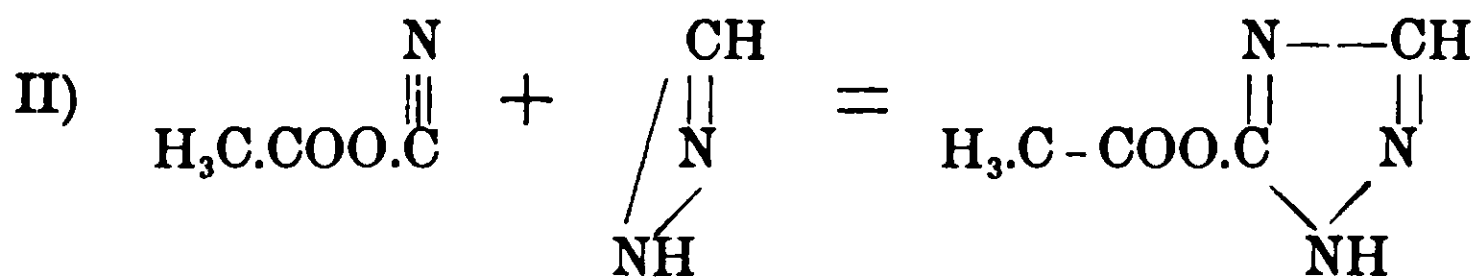
[1] Gazz. chim. ital, 38, pag. 76 (1908) e seg.

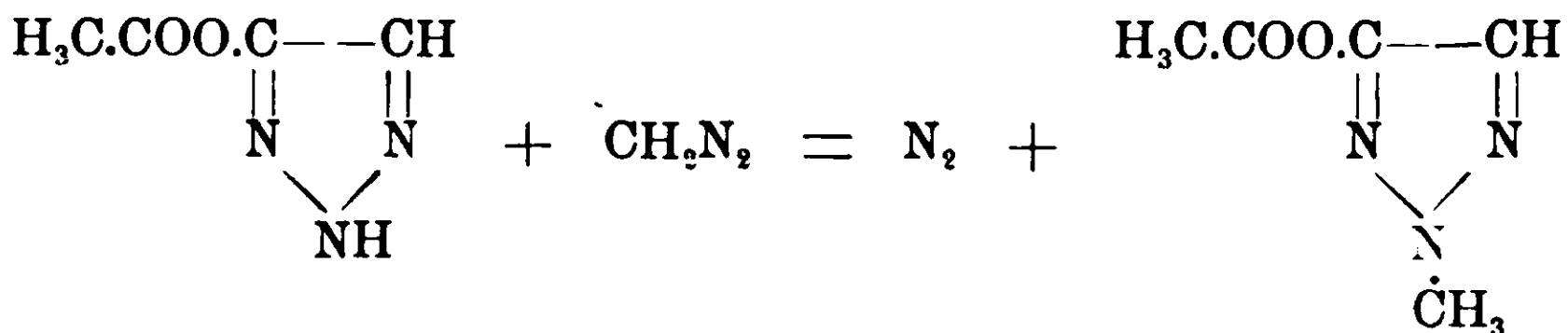
zione fra diazo-metano ed etano con l'etere metilico dell'acido cianoformico: in questa sostanza la presenza del carbossimetile

$$\begin{array}{l} H_3C\,.\,COO\,.\,C \\ \qquad\qquad\quad\;\; ||| \\ \qquad\qquad\quad\;\; N \end{array}$$

rende pronta e facile la sintesi col diazo. Essa avviene con la stessa intensità di reazione con la quale si condensano il cianogeno ed i suoi derivati alogenici. e come in quel caso si perviene a derivati dell'oso-triazolo eterificati al gruppo immidico.

La condensazione fra l'etere cianoformico ed il diazo-metano poteva avvenire in due modi: o per unione diretta fra gli atomi di azoto secondo lo schema

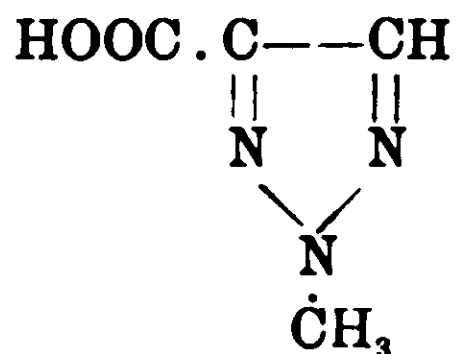
$$\text{I)}\quad \begin{array}{c} H_3C.COO.C \\ ||| \\ N \end{array} + \begin{array}{c} CH \\ || \\ N \\ \diagup \\ NH \end{array} = \begin{array}{c} H_3C.COO.C \text{---} CH \\ || \qquad || \\ N \qquad N \\ \diagdown\;\diagup \\ NH \end{array}$$

prendendo così origine un nucleo oso-triazolico, oppure per unione fra atomi eterogenei (carbonio ed azoto)

$$\text{II)}\quad \begin{array}{c} N \\ ||| \\ H_3C.COO.C \end{array} + \begin{array}{c} CH \\ /|| \\ /\,N \\ \diagup \\ NH \end{array} = \begin{array}{c} N \text{---} CH \\ || \qquad || \\ H_3.C-COO.C \qquad N \\ \diagdown\;\diagup \\ NH \end{array}$$

con formazione cioè di un nucleo triazolico (pirro α, β'-diazolo). Come unico prodotto della reazione si è ottenuto però l'etere metilico dell'acido N-metil-osotriazol-carbonico; il che dimostra che la sintesi è avvenuta secondo lo sohema I, e ch'essa ha proceduto in due fasi. In una prima fase il diazo-metano si è condensato ai tripli legami dell'etere cianoformico; in una seconda fase poi esso ha eterificato il gruppo immidico:

$$\begin{array}{c} H_3C.COO.C \text{---} CH \\ || \qquad || \\ N \qquad N \\ \diagdown\;\diagup \\ NH \end{array} + CH_2N_2 = N_2 + \begin{array}{c} H_3C.COO.C \text{---} CH \\ || \qquad || \\ N \qquad N \\ \diagdown\;\diagup \\ N \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

E' da notare che nemmeno col variare la quantità di sostanze po-

ste a reagire si può impedire l'eterificazione dell'acido osotriazolcarbonico. Usando quantità equimolecolari di diazo ed etere (quantone richiede la teoria) si ottiene sempre metà dell'etere inalterato.

PARTE SPERIMENTALE.

Acido N-metil-osotriazol-carbonico.

La reazione fra l'etere cianoformico ed il diazo metano è molto energica. Anche impiegando soluzioni molto diluite in etere assoluto ed usando un buon raffreddamento si ha sempre un vivace sviluppo di azoto. Terminata la reazione che dura pochi minuti, si evapora l'etere. Rimane così un olio leggermente colorato in giallo (l'etere metilico dell'acido N-metil-osotriazol-carbonico) che ho saponificato a leggero calore con una soluzione al 10 $^{0}/_{0}$ di idrato potassico in alcool metilico. Dopo poco tempo si separa il sale potassico dell'acido corrispondente. Sciolto questo in poca acqua si decompone con acido solforico diluito (impiegando il metilarancio come indicatore), si satura il liquido acquoso con cloruro di sodio e si estrae ripetutamente con etere. Per evaporazione del solvente rimane una sostanza che cristallizzata un paio di volte dal benzolo si mostra identica sotto tutti gli aspetti all'acido N-metil-osotriazol-carbonico che Peratoner e Azzarello ottennero per saponificazione del prodotto della reazione fra il cianogeno ed il diazometano stesso. Nel vuoto a 40 mm. di pressione ed a 160° sublima inalterato. È cosi che si può avere allo stato di perfetta purezza. Esso dà un precipitato bianco con nitrato mercuroso ed uno azzurro chiaro con solfato di rame.

La seguente determinazione di azoto ha dato:

Gr. 0,0656 di sostanza fornirono cc. 18.8 di N (16°, 755 mm.)

Calc. per $C_3H_2N_2O_2(N.CH_3)$: N $^{0}/_{0}$ 33,07; trovato: N$^{0}/_{0}$ 33.15.

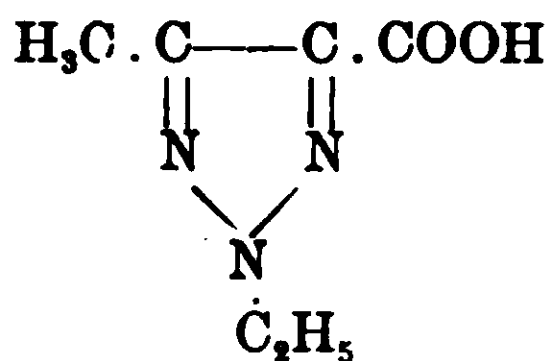
L'acido osotriazol-carbonico eventualmente non eterificato, poichè è insolubile in etere, potevasi isolare dalle acque madri rimaste dopo l'estrazione con etere, sotto forma di sale di rame. Ma l'ace-

tato di rame, col quale Pechmann isola quest'acido, da lui per la prima volta preparato, non produce nessun precipitato.

Sale di argento. — È relativamente stabile alla luce. Si presenta in piccolissimi aghi splendenti, poco solubili in acqua.

Gr. 0,2115 di sostanza decomposti con HNO_3 diluito richiesero cc. 8,9 di NH_4CSN $^N/_{10}$, corrispondenti a gr. 0,0961 di argento.

Calc. per $C_4H_4N_3O_2Ag$: Ag °/₀ 45,95; trovato: Ag °/₀ 45,40.

Acido C-metil-N-etil-osotriazol-carbonico.

Anche dall'azione del diazo-etano sull'etere cianoformico si ricava come unico prodotto della reazione l'acido C-metil-N-etil-osotriazol-carbonico.

La saponificazione dell'etere corrispondente avviene come per il precedente. L'acido con una sola cristallizzazione dal benzolo si ha abbastanza puro. Fonde a 131°. Cristallizza in squamette soffici e lucenti. All'analisi ha dato:

Gr. 0,1069 di sostanza fornirono cc. 24,9 di N. (19°, 759 mm).

Calc. per $C_6H_9N_3O_2$: N °/₀ 27,09; trovato: N °/₀ 26,19.

Istituto chimico della R. Università di Palermo.

Sull'addizione dell'idrossilammina a derivati acetilenici.

Nota preliminare di E. OLIVERI-MANDALÀ.

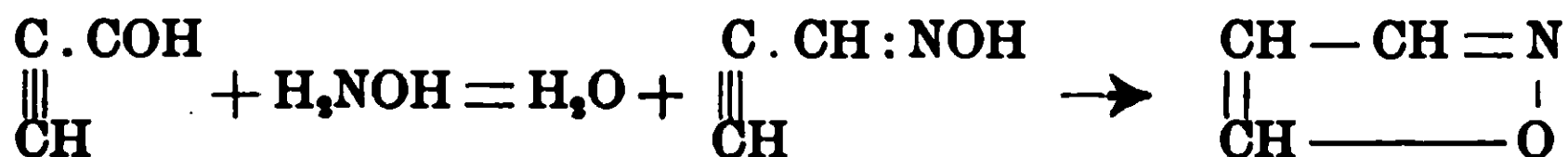
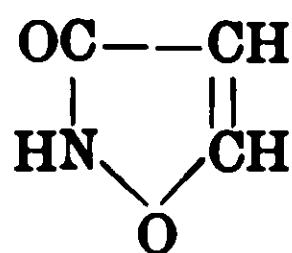
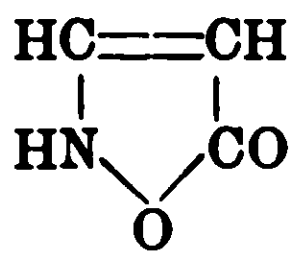
(Giunta il 12 ottobre 1909).

L'azione dell'idrossilammina sopra sostanze contenenti il triplo legame fra carbonio e carbonio è stata finora poco studiata.

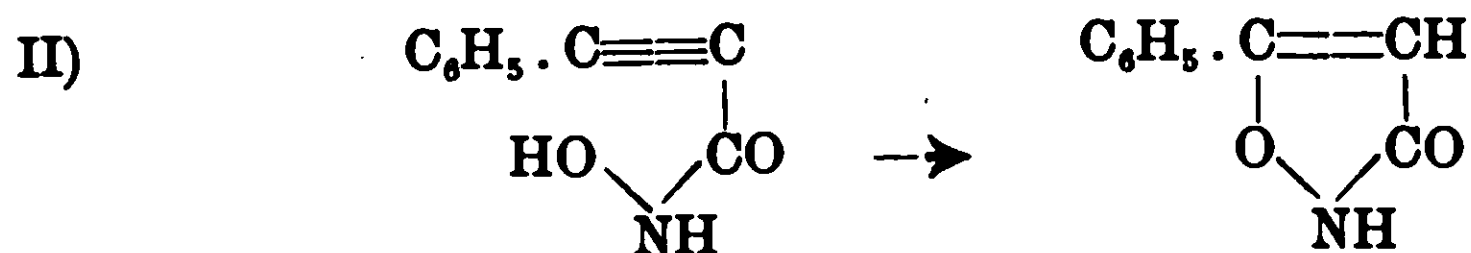
Dall'aldeide propiolica Claisen [1] per azione dell'idrossilammina ottenne l'*isoxazolo*, e ciò per la facilità, con la quale i legami

(1) Berichte, *31*, 1082 (1896); *36*, 3644 (190 ω).

acetilenici tendono a dare composti a legami più semplici: per cui invece della corrispondente ossima, si formò il composto eterociclico:

$$\begin{array}{l} C.COH \\ \| \! \| \\ CH \end{array} + H_2NOH = H_2O + \begin{array}{l} C.CH:NOH \\ \| \! \| \\ CH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH - CH = N \\ \| \qquad\qquad | \\ CH \text{———} O \end{array}$$

Ruhemann poi insieme con Cunnington e Stopleton ([1]), nei suoi studii sull'azione delle basi sopra gli acidi della serie acetilenica, ottenne, nella reazione fra idrossilammina ed etere fenil-propiolico in soluzione neutra, un 5-fenil-3-oxazolone, che può considerarsi derivato da un nucleo 3-*oxazolonico* ancora non conosciuto. Questo differisce dall'isoxazolone ottenuto e studiato da Claisen ([2]) per la posizione del carbonile rispetto all'ossigeno:

$$\begin{array}{ccc} OC\text{——}CH & \qquad & HC\text{==}CH \\ | \qquad \| & & | \qquad | \\ HN \diagdown \diagup CH & & HN \diagdown \diagup CO \\ O & & O \\ \text{oxazolone} & & \text{isoxazolone} \end{array}$$

La reazione secondo i citati Autori deve interpretarsi ammettendo la preliminare formazione di un acido idrossammico, poi migrazione dell'idrogeno ossimidico e contemporanea chiusura di un anello eterociclico:

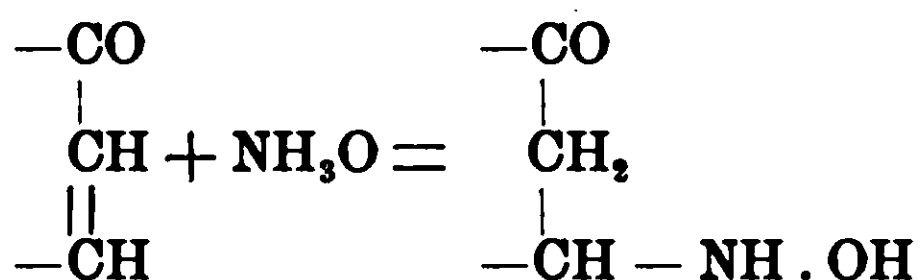
I) $C_6H_5.C\equiv C.COOR + NH_2.OH = R.OH + C_6H_5.C\equiv C.CO.NHOH$

II) $$\begin{array}{c} C_6H_5.C\equiv C \\ \qquad | \\ HO \diagdown \diagup CO \\ NH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5.C\text{==}CH \\ | \qquad | \\ O \diagdown \diagup CO \\ NH \end{array}$$

In entrambe queste esperienze, eseguite cioè tanto con l'aldeide propiolica quanto con l'etere fenil-propiolico, l'idrossilammina, invece di addizionarsi ai tripli legami, ha reagito nel suo modo caratteristico sul gruppo carbonilico o su quello carbossietilico, formando l'ossima da un canto e l'acido idrossammico dall'altro. Epperò riusciva tanto più interessante di esaminare il comportamento dell'idrossilammina di fronte ad altri derivati acetilenici (eteri), va-

([1]) Journ. of the Chem. Soc., *75*, 957 (1892); *77*, 239 (1900).
([2]) Berichte, *24*, 148 (1891).

riando le condizioni di esperienza, operando ora in soluzione alcalina, ora neutra o acida, condizioni che influenzano notevolmente il risultato della reazione.

Invero sembrava anche possibile di ottenere l'addizione della base al legame multiplo, dopochè i bei lavori di Harries ed allievi avevano già dimostrato ohe i chetoni non saturi derivati dall'etilene, in opportune condizioni di esperienza, non reagiscono con l'idrossilammina fornendo chetossime, ma la addizionano bensì direttamente al posto del doppio legame con formazione di *idrossil-chetoni:*

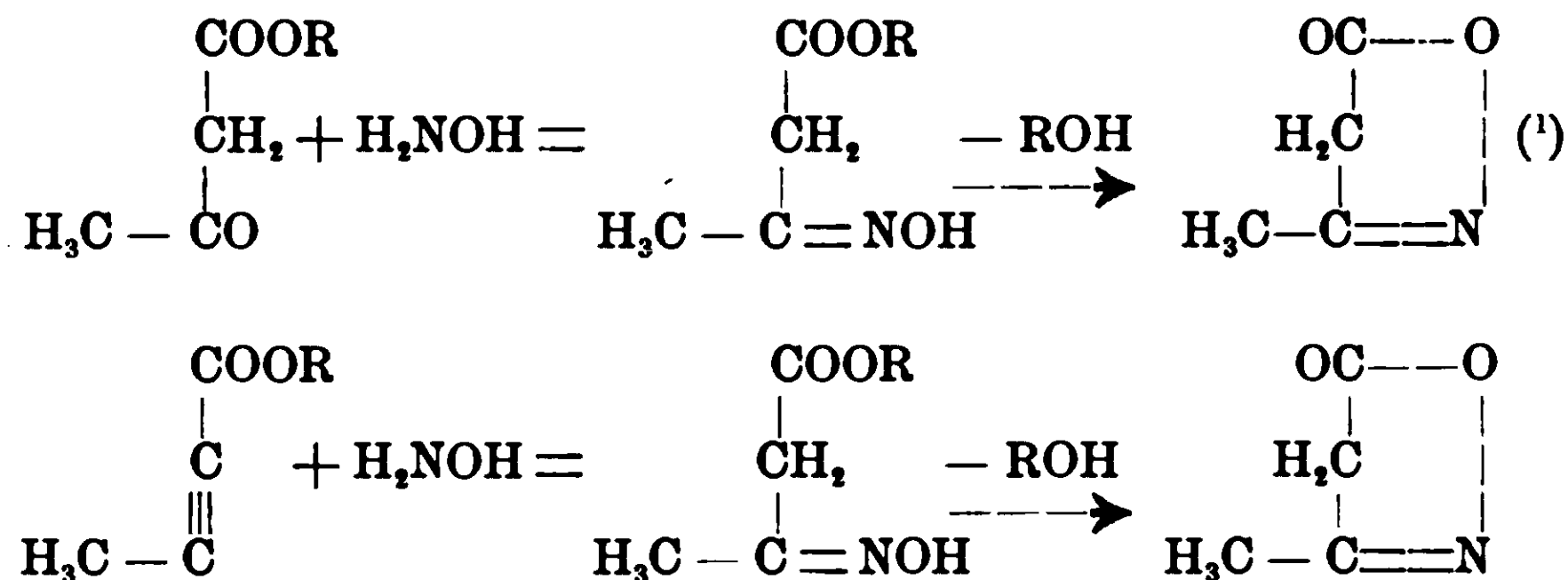
$$\begin{array}{l} -CO \\ \;| \\ \;CH + NH_3O = \\ \;\| \\ -CH \end{array} \quad \begin{array}{l} -CO \\ \;| \\ \;CH_2 \\ \;| \\ -CH - NH.OH \end{array}$$

Senza intrattenermi per ora sulle varie previsioni che teoreticamente si possono fare pei casi da me presi in esame, mi preme intanto di comunicare in questa Nota preliminare il primo risultato ottenuto, dal quale si deve dedurre che l'addizione dell'idrossilammina ad atomi di carbonio uniti da triplo legame può effettivamente aver luogo.

Dall'azione di questa base sull'*etere tetrolico* in soluzione alcoolica lievemente alcalina per idrato sodico, io ho ottenuto come unico prodotto di reazione isolabile, un metil-isoxazolone che si è mostrato identico a quello che Hantzsch [1] ebbe per azione dell'idrossilammina in soluzione alcalina sull'etere acetacetico. La soluzione alcoolica è stata riscaldata per qualche ora a b. m., ed indi si è lasciato il tutto in riposo per due giorni. Per evaporazione dell'alcool rimase un liquido giallo che fu sciolto in acqua ed estratto con etere. Questo asportò, mescolato con un po' di etere tetrolico inalterato, il prodotto della reazione, il quale si purificò nel miglior modo facendone il sale di argento.

La reazione con somma probabilità sarà avvenuta analogamente a quella descritta da Hantzsch. con formazione intermedia dell'ossima dell'etere acetacetico e susseguente eliminazione di alcool:

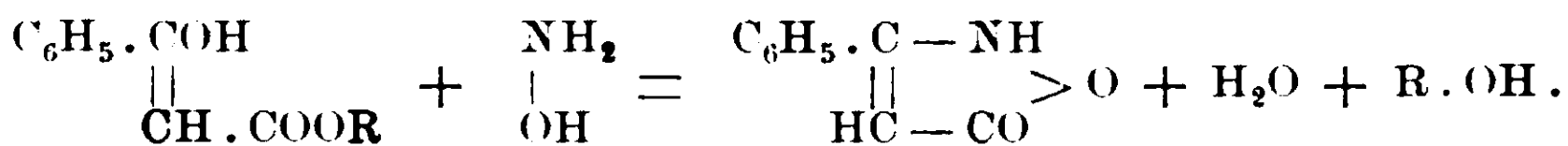
[1] Berichte, *24*, 496 (1891).

$$\begin{array}{r} COOR \\ | \\ CH_2 \\ | \\ H_3C - CO \end{array} + H_2NOH = \begin{array}{r} COOR \\ | \\ CH_2 \\ | \\ H_3C - C = NOH \end{array} \xrightarrow{-ROH} \begin{array}{r} OC - O \\ | \quad\; | \\ H_2C \quad\; | \\ | \quad\; | \\ H_3C - C = N \end{array} \quad (^1)$$

$$\begin{array}{r} COOR \\ | \\ C \\ ||| \\ H_3C - C \end{array} + H_2NOH = \begin{array}{r} COOR \\ | \\ CH_2 \\ | \\ H_3C - C = NOH \end{array} \xrightarrow{-ROH} \begin{array}{r} OC - O \\ | \quad\; | \\ H_2C \quad\; | \\ | \quad\; | \\ H_3C - C = N \end{array}$$

Ed infatti è alla instabilità di questa ossima, che facilmente per eliminazione di alcool tende a formare il nucleo dell'isoxazolo, che si deve ascrivere la difficoltà di ottenerla. R. Schiff (²) solamente con un artificio (facendo agire cloridrato di idrossilammina e anilina sull'etere acetacetico) preparò questa ossima, la quale in ogni caso si mostrò facilmente trasformabile nel γ-metil-isoxazolone.

E' degno di nota il fatto che l'addizione dell'idrossilammina agli atomi di carbonio uniti da triplo legame è avvenuta nello stesso modo, nel quale ne ha luogo l'addizione ai tripli legami fra carbonio e azoto.

(¹) Uhlenhuth (Ann. der Chemie, *296*, pag. 37, 1897) per il fatto che il sale di argento del metil-isoxazolone di Hantzsch con ioduri alcoolici fornisce derivati in cui l'alchile è attaccato all'azoto, conchiude che la sostanza deve contenere il gruppo immidico e che nella reazione di Hantzsch l'etere acetacetico ha dovuto reagire nella forma enolica

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . COH \\ \;|| \\ CH . COOR \end{array} + \begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ OH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 . C - NH \\ \qquad\;\; || \\ \qquad HC - CO \end{array} \!\!> O + H_2O + R . OH .$$

A mio avviso, il fatto che l'isoxazolone di Hantzsch fornisce derivati alchilici all'azoto non può senz'altro autorizzare ad ammettere che la reazione sia andata secondo Uhlenhuth, giacchè è noto dalle ricerche di Raube (B. 30, 1614, 1897) che gli isoxazoloni possono dare due serie di eteri isomeri: uno all'azoto e l'altro all'ossigeno e che perciò, per il nucleo in questione, possono egualmente prendersi in considerazione le formule tautomere seguenti:

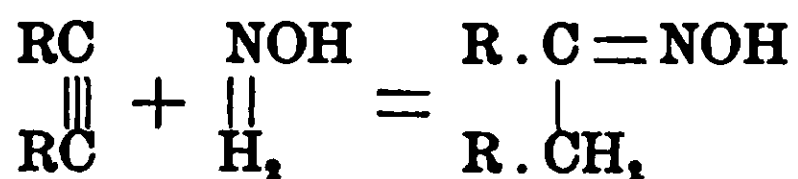
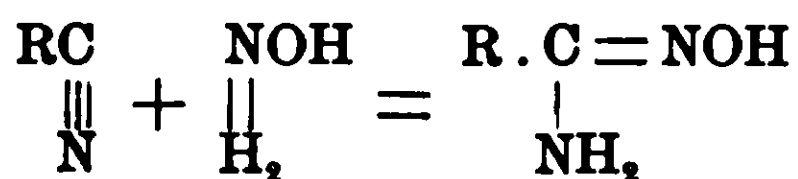
$$\begin{array}{c} HC - CH \\ || \qquad || \\ OH . C \quad N \\ \diagdown \; \diagup \\ O \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} HC - CH \\ | \qquad | \\ OC \quad NH \\ \diagdown \; \diagup \\ O \end{array}$$

eterificabili in vario modo, le quali sarebbero entrambe forme enoliche di quella fondamentale non eterificabile, cheto-metilenica.

(²) Berichte, *28*, 2731 (1895).

Infatti è noto che le amidossime si formano, con un meccanismo analogo, per azione dell'idrossilammina sui nitrili

$$\begin{matrix} RC \\ ||| \\ N \end{matrix} + \begin{matrix} NOH \\ || \\ H_2 \end{matrix} = \begin{matrix} R.C{=}NOH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} RC \\ ||| \\ RC \end{matrix} + \begin{matrix} NOH \\ || \\ H_2 \end{matrix} = \begin{matrix} R.C{=}NOH \\ | \\ R.CH_2 \end{matrix}$$

reazione che conferma ancora una volta l'analogia di comportamento fra gli aggruppamenti

$$\begin{matrix} -C \\ ||| \\ -C \end{matrix} \qquad \begin{matrix} -C \\ ||| \\ N \end{matrix}$$

messa in rilievo la prima volta da Hantzsch e Werner nella stereochimica dei composti dell'azoto trivalente e da Peratoner e allievi [1] nelle condensazioni dei diazo-idrocarburi grassi con i derivati del cianogeno.

Lavoro eseguito nell' Istituto Chimico della R. Università di Palermo.

Dell'acido para-iodiofenilarsinico e di alcuni suoi derivati. Preparazioni e proprietà.

Nota I di EFISIO MAMELI e ALDO PATTA.

(Giunta l'11 settembre 1909).

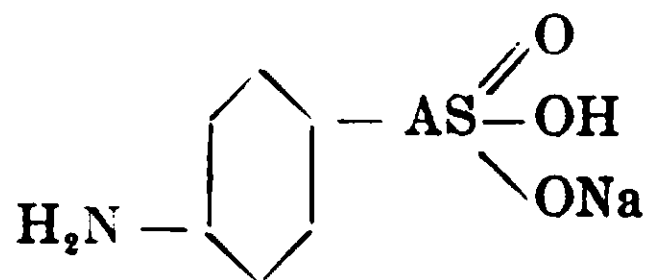
E' ben nota l'ampiezza degli studi e delle applicazioni, di cui è stato oggetto in questi ultimi anni l'atoxil, sia esclusivamente per le sue proprietà di preparato arsenicale, sia, sopratutto, per la pretesa specifità d'azione ad esso attribuita contro le forme morbose causate da tripanosomi.

L'impiego estesissimo,che si fece dell'atoxil in diverse malattie (tubercolosi, sifilide, malaria, pellagra, ma specialmente nella cura della malattia del sonno), dimostrò ben presto che, in un numero non indifferente di casi, esso dava luogo a fenomeni tossici, anche

[1] Gazz. chim. ital., *38*, 76 (1908). e seg.

somministrato in dosi non estremamente elevate. Fra tali sintomi di intossicazione, apparvero subito di straordinaria gravità quelli dipendenti da lesioni dell'apparato visivo (1); lesioni che, in qualche caso (2), sospesa la somministrazione di atoxyl, retrocedettero rapidamente, ma che, in altri casi, diedero luogo, in breve tempo, a completa amaurosi.

Varie sono le opinioni sulle cause di tale fenomeno, ma a quale parte della molecola dell'atoxyl, che, come dimostrarono Ehrlich e Bertheim (3). è il sale sodico dell'acido para-aminofenilarsinico:

$$H_2N - C_6H_4 - As(=O)(OH)(ONa)$$

debbano attribuirsi le lesioni oculari, eccezionali con altri preparati arsenicali, non è stato ancora sufficientemente indicato.

Alcuni, riscontrando dati di analogia fra il quadro dell'azione tossica dell'atoxyl e quello dell'anilina, vorrebbero attribuire la tossicità della prima alla parte anilinica della sua molecola. Ma ciò, nonostante l'importanza speciale, che, nella tripanosomiasi, viene attribuita al gruppo NH_2 (4), è ben lontano dall'essere dimostrato; perchè, dopo l'uso dell'atoxyl, non si riscontrano nell'organismo quantità sensibili di anilina (5) e perchè, se da una parte è vero che l'acido para-acetilaminofenilarsinico presenta, per molti animali, una tossicità da tre a cinque volte minore di quella dell'atoxyl. è pur vero che, sostituendo agli idrogeni aminici altri radicali, si ebbero dei corpi, che presentavano una tossicità maggiore di quella dell'atoxyl (6).

(1) Bornemann, Münch. Med. Woch., 1905, n. 22; Kock, Deut. Med. Woch., 1907, n. 46; Brenning, Derm. Zentralblatt, 1907, 136; Jekr, Deut. Med. Woch., 1907, 9, 2032; Jollo, Munch. Mediz Woch., 1907. n. 9; Kopke, Rapp. Congr. Hygiène, Berlin. 1907; Nonne, Neurol. Centralblatt, 1908, n. 10; ecc.

(2) Lesser und Graff, Deutsche Med. Woch., 1907; Pher, id. 1907.

(3) Ber. Deut. chem. Gesell., 1907, *40*, 3292.

(4) Nierenstein, Ann. trop Med. u. Parassit., 1908, 249; Nicolle e Mesnil, Ann. Inst. Pasteur, 1906, 413.

(5) Blumenthal e Herschmann, Bioch. Zeitschr., 1908, *10*, 240.

(6) Ehrlich, Ber. Deut. chem. Gesell., 1909, *42*, 25; Hallopeau, Acad. de Medec. de Paris, 21 luglio 1908; Browing, British Med. Journ., 1907, 1405; Salmon, Com. Rend. Acad. Scienc., *146*, 22 giugno 1908; Comp. rend. Soc. Biol., 1908, *65*, 327.

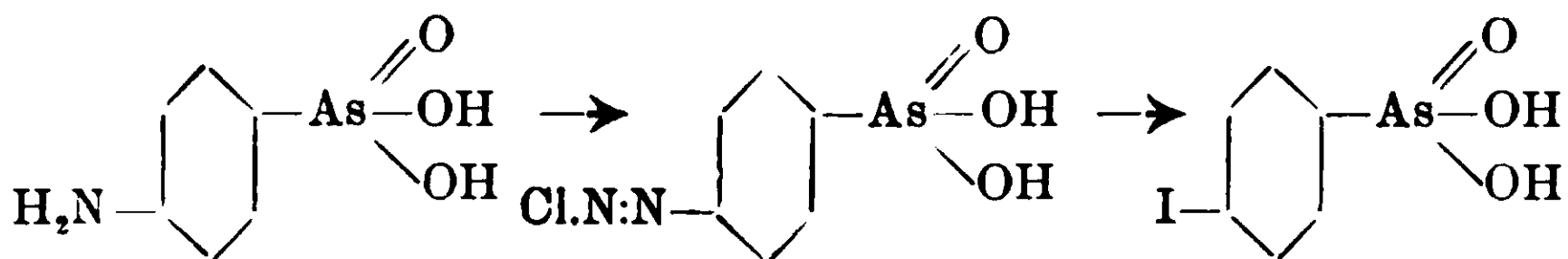
Altri affermano l'analogia dell'avvelenamento atoxylico con quello arsenicale [1]. ma i prodotti organici di eliminazione dell'atoxil, che si rinvengono nelle orine, contengono ancora arsenico in quantità notevole, come dimostrarono Blumenthal e Herschmann [2], i quali rigettano tanto quest'ipotesi come la precedente.

Vi sono anche degli autori [3]. i quali spiegano la varia sintomatologia dell'intossicazione atoxylica, ammettendo che essa non è imputabile nè a uno ione arsenicale, nè all'anilina; ma all'azione diretta e specifica d'uno ione organico complesso, contenente, in una volta, i gruppi anilinico e arsenico.

Rimarrebbe ancora da vedere se, eventualmente, alcuni dei fenomeni tossici (e segnatamente quelli a carico dell'apparato visivo) non siano da riferire ai composti formatisi nell'organismo per processi di riduzione (ossido di p.aminofenilarsenico, diaminoarseniobenzolo), ai quali composti l'Ehrlich, in modo diretto, altri, in maniera indiretta, attribuirono l'azione dell'atoxyl sui tripanosomi [4].

Noi abbiamo voluto perciò preparare dei composti, che permettessero di stabilire a quale gruppo funzionale, contenuto nella molecola dell'atoxyl, si dovessero attribuire le gravi conseguenze suaccennate.

A questo scopo, noi abbiamo cercato, da una parte, di sostituire il gruppo NH_2 della molecola dell'atoxyl con un altro terapeuticamente attivo e abbiamo scelto lo iodio, arrivando così, dall'acido para-aminofenilarsinico, attraverso il diazonioderivato e susseguente reazione di Sandmeyer, all'acido para-iodiofenilarsinico:

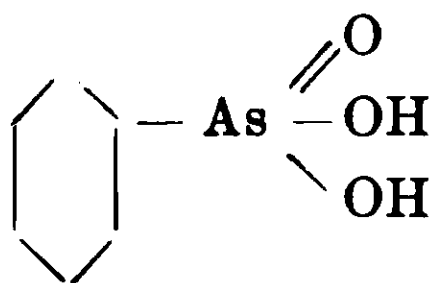
$$H_2N-C_6H_4-As(=O)(OH)_2 \longrightarrow Cl.N{:}N-C_6H_4-As(=O)(OH)_2 \longrightarrow I-C_6H_4-As(=O)(OH)_2$$

che, per confronto con l'acido para-aminofenilarsinico, da cui deriva, e con l'acido fenilarsinico:

(1) Lassar, Med. Deut. Gesell., 5 marzo 1902; Brenning, l. c.; Hallopeau, l. c.; Martinet, Société de Thérapie, 17 dic. 1907.

(2) L. c.

(3) Moore, Nierenstein e Todd, Bioch. Journ., 1907, *2*, 300; Fourneau, Bull. Sc. Farmac log., Juin 1907; Brenning, l. c.

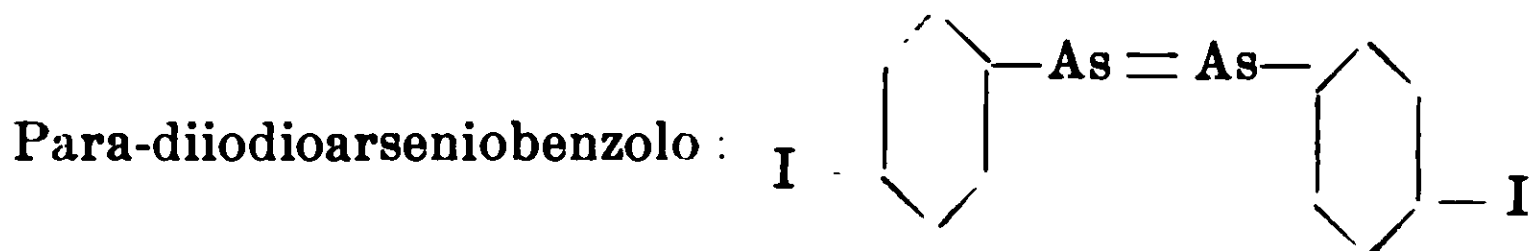
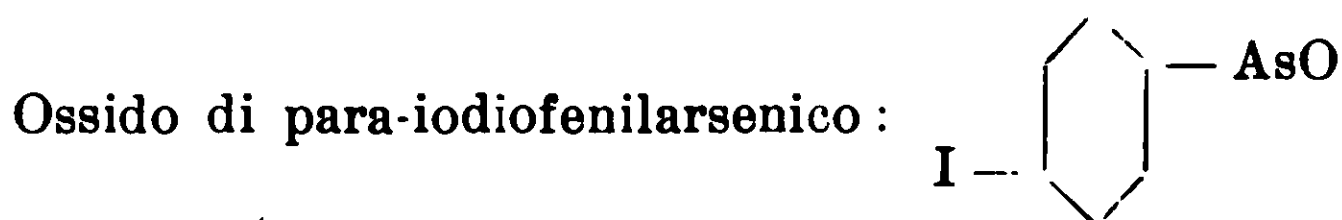
(4) Ehrlich, l. c., 27; Roehl, Berlin Klin. Woch. 1908, 494; Levaditi, Comp. rend. Soc. Biol., 190[illegible], *66*, 492.

$$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{As} \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup \text{O} \\ - \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$$

che altri [1] ha già preparato, dovrà portarci alla soluzione del primo problema propostoci, cioè a stabilire l'influenza del gruppo NH_2 nella tossicità dell'atoxyl.

D'altra parte, nella nuova molecola, abbiamo cercato di modificare anche il carattere funzionale del gruppo arsenicale, e avvicinandoci al concetto di Ehrlich, che attribuisce l'azione dei derivati dell'acido para-aminofenilarsinico a prodotti di riduzione, abbiamo preparato i seguenti corpi nuovi:

Ioduro di para-iodiofenilarsenico [2]: $\text{I} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{As} \begin{matrix} \diagup \text{I} \\ \diagdown \text{I} \end{matrix}$

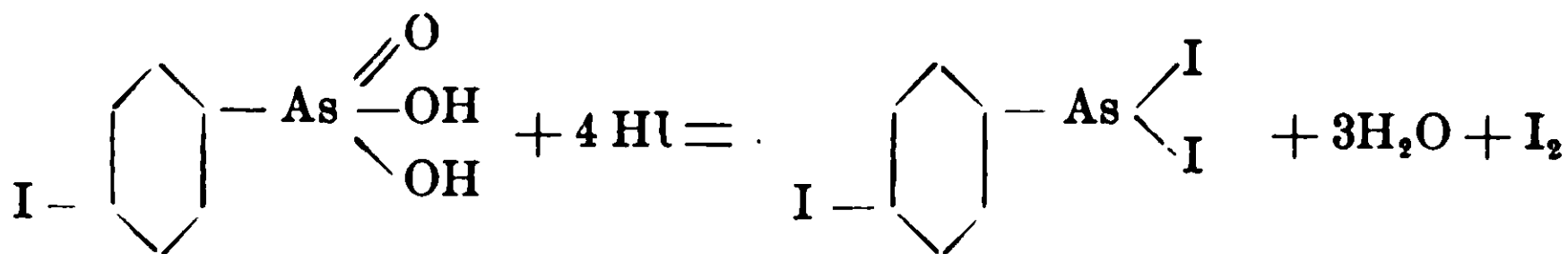
Ossido di para-iodiofenilarsenico: $\text{I} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{AsO}$

Para-diiodioarseniobenzolo: $\text{I} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{As} = \text{As} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{I}$

L'ioduro di para-iodiofenilarsinico, che è una bellissima sostanza cristallina gialla, p. f. 80°, si ottiene per azione diretta, in pochi minuti, a caldo, o lentamente a freddo, dell'acido iodidrico sull'acido para-iodiofenilarsinico, per sostituzione dell'ossigeno e degli ossidrili del gruppo arsinico con due atomi di iodio [3], secondo l'equazione:

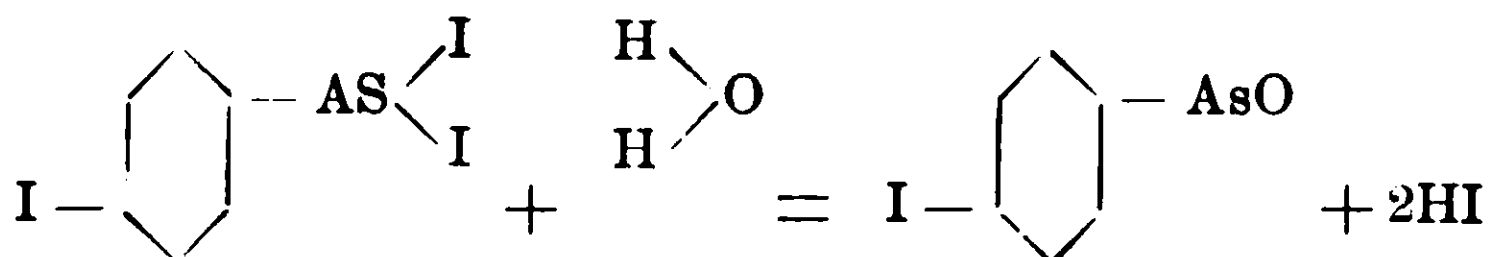
[1] Bertheim, Ber. Deut. chem. Gesell., *41*, 1853.

[2] Di questo corpo, insieme all'acido para-iodiofenilarsinico, abbiamo già dato notizia in una nota preventiva (Bollett. Società Medico-Chirurgica di Pavia, Gennaio 1909 e Rendiconti Società chimica italiana, Sezione di Roma, Gennaio 1909). In seguito, venne a nostra conoscenza una memoria di Blumenthal e Herschmann (Biochem. Zeitschrift, 1908, *12*, 248), che, pochi mesi prima, avevano preparato l'acido para-iodiofenilarsinico, ma con modalità di preparazioni alquanto diverse, conducenti ad un minore rendimento di quello ottenuto da noi, e con obbiettivi differenti da quelli che ci siamo proposti.

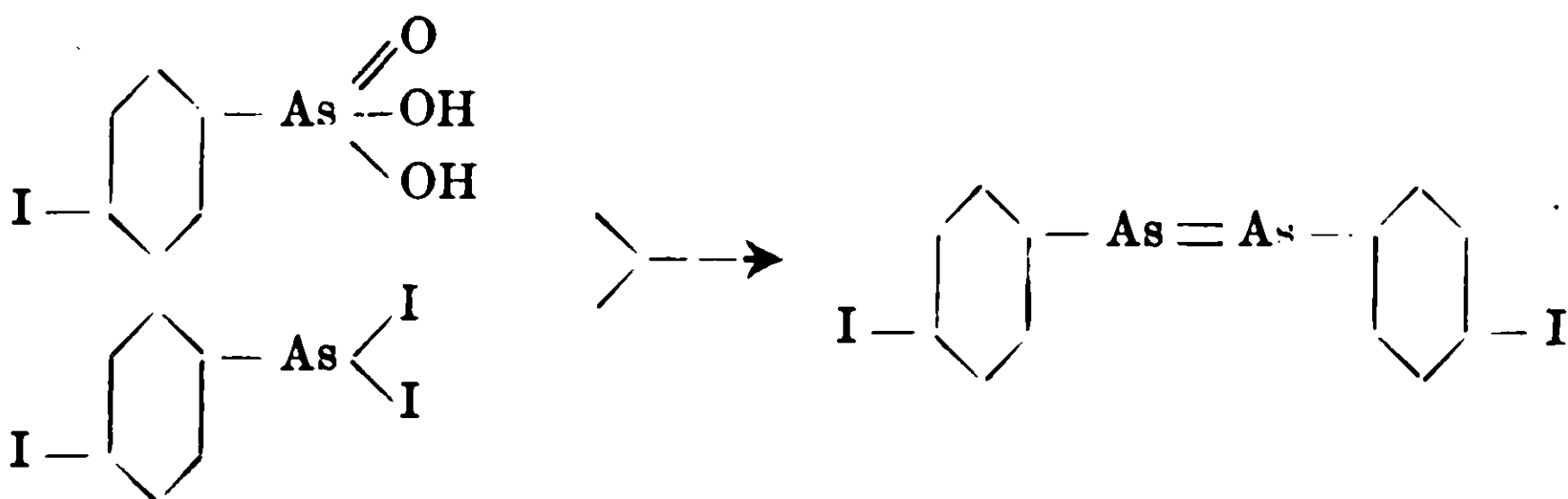
[3] Ann. d. Chem., *208*, 13; *270*, 143; *320*, 337; Ber. Deut. chem Gesell., 1908, *41*, 1857.

$$I-C_6H_4-As(=O)(OH)_2 + 4\,HI = I-C_6H_4-AsI_2 + 3H_2O + I_2$$

Ciò spiega la contemporanea formazione dei due corpi, l'acido para-aminofenilarsinico e l'ioduro di para-iodiofenilarsenico, insieme ad altri non ancora isolati, quando sul diazoniosale ottenuto dall'acido para-aminofenilarsinico, si compie la reazione di Sandmeyer in presenza di eccesso di ioduro e di acidi, e fu appunto per questa via che noi lo ottenemmo la prima volta.

L'ioduro di para-iodiofenilarsenico, a contatto dell'acqua, si decompone quantitativamente, secondo la reazione:

$$I-C_6H_4-AsI_2 + H_2O = I-C_6H_4-AsO + 2HI$$

Infatti nell'acqua si è potuto dosare l'acido iodidrico, nella quantità voluta dall'equazione precedente e il corpo residuale bianco, che ha il p. f. 230°, si palesò per l'ossido di para-iodiofenilarsenico.

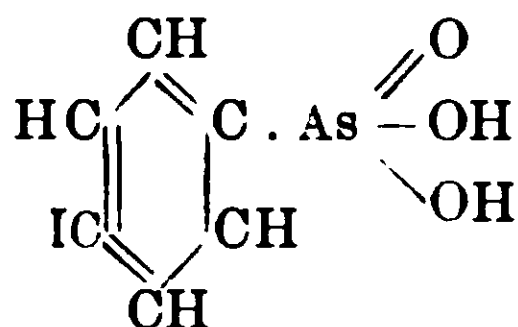
Da questo corpo, come dall'acido para-iodiofenilarsinico, siamo pervenuti, per riduzione, al para-diiodioarseniobenzolo p. f. 146-150°:

$$\left.\begin{array}{l} I-C_6H_4-As(=O)(OH)_2 \\ I-C_6H_4-AsI_2 \end{array}\right\} \longrightarrow I-C_6H_4-As=As-C_6H_4-I$$

Di questi corpi descriveremo ora le preparazioni e le proprietà, mentre rimandiamo ad una seconda nota lo studio dell'azione fisiologica; che abbiamo intrapreso come preliminare alle ricerche cliniche proposteci e per l'interesse farmacologico, che la loro costituzione fa prevedere. Infatti essi contengono l'arsenico e lo iodio in raggruppamenti funzionali e in quantità differenti, come risulta dalla seguente tabella, in cui comprendiamo — per comodità di confronto — anche l'acido para-aminofenilarsinico:

	$C_6H_4\begin{smallmatrix}NH_2\\AsO_3H_2\end{smallmatrix}$	$C_6H_4\begin{smallmatrix}I\\AsO_3H_2\end{smallmatrix}$	$C_6H_4\begin{smallmatrix}I\\AsI_2\end{smallmatrix}$	$C_6H_4\begin{smallmatrix}I\\AsO\end{smallmatrix}$	$C_6H_4\begin{smallmatrix}I\\As{=}As\end{smallmatrix}\begin{smallmatrix}I\\ \end{smallmatrix}C_6H_4$
As %	34.55	22,86	14,10	25.51	26,98
I %	—	38,71	71,61	43,19	45.67

PARTE SPERIMENTALE

Acido para-iodiofenilarsinico.

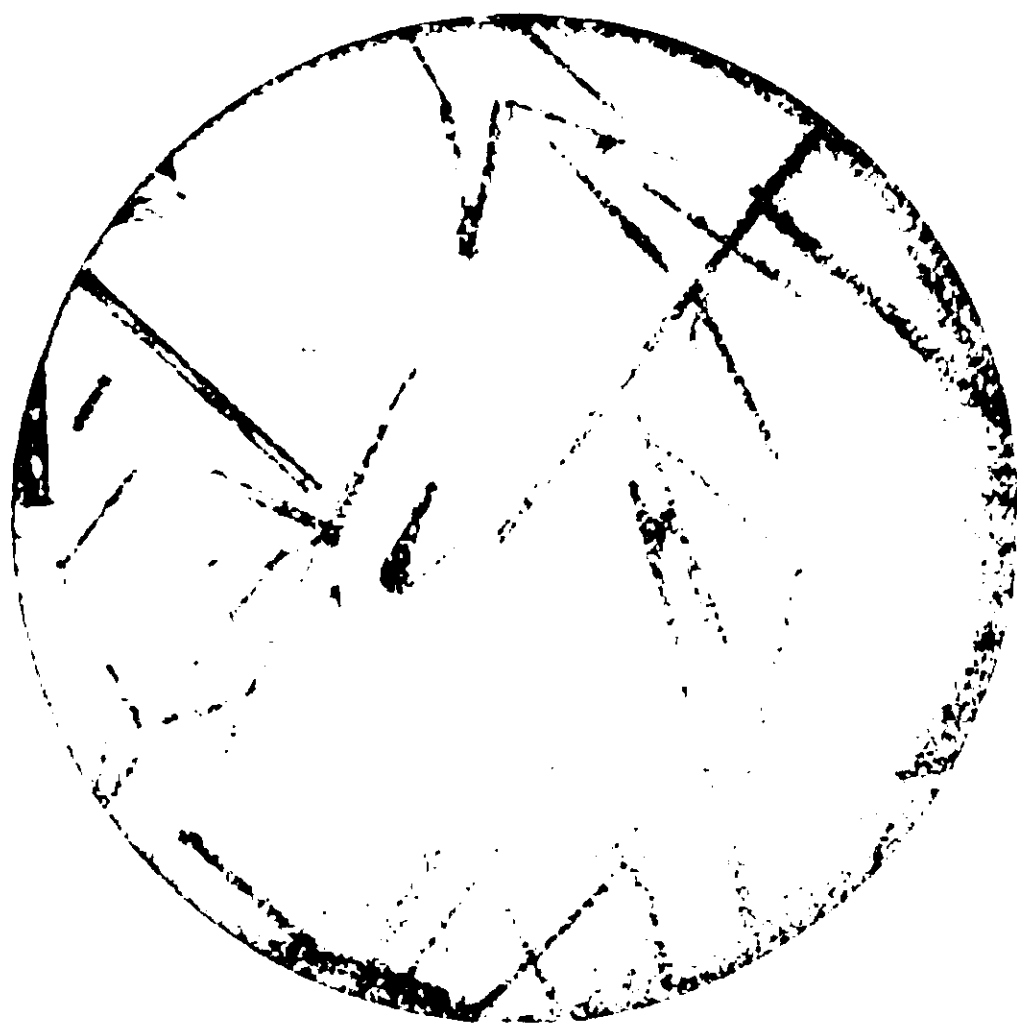
$$HC\!\begin{smallmatrix}CH\\ \\ IC\end{smallmatrix}\!\!C\,.\,As\begin{smallmatrix}=O\\-OH\\-OH\end{smallmatrix}\qquad\text{(anello: CH, HC, C, CH, CH, IC)}$$

Abbiamo ottenuto questo corpo sottoponendo alla reazione di Sandmeyer, con ioduro rameoso, il diazoniosale ottenuto dall'atoxyl.

La diazotazione dell'atoxyl fu eseguita nelle maniere consuete [1]. usando per una molecola di atoxyl 3 $^1/_3$ mol. di acido cloridrico ed 1 $^1/_3$ di nitrito sodico. La sostituzione del diazoniogruppo con lo iodio fu eseguita, dopo riposo di 15-20 ore, trattando la soluzione del diazoniosale (1 mol.) successivamente con le soluzioni di acido cloridrico (1 mol.), di ioduro di potassio (2 mol.), di solfato di rame (2 mol.) e di ipofosfito sodico (1 mol.) [2]. L'aggiunta dell'ioduro di potassio determina una vivissima colorazione rossa ed intorbidamento del liquido con sviluppo di iodio. Il solfato di rame e l'ipofosfito producono più viva reazione, con sviluppo di gas e formazione di un voluminoso precipitato giallo sporco. Si scalda la massa a ricadere ed agitando, per tre ore, con che il precipitato assume un colore più chiaro. Si filtra ed il precipitato si estrae ripetute volte con alcool, da cui cristallizza l'acido para-iodiofenilarsinico, in aghi finissimi riuniti a fiocchi, di color roseo e talvolta bianchi.

Questo corpo viene purificato per successive cristallizzazioni dall'alcool, ed essendo infusibile, si assume, per criterio della rag-

[1] Ehrlich e Bertheim, B., *40*, 3295; C. B., 1908, *2*, 1644; Covelli, C. B., 1908, *2*, 1643; Kuratorium der G. F. Speyer, C. B., 1909, *1*, 600; Blumenthal e Herschmann, l. c. *12*, 248.

[2] Gazz. chim. ital., *21*, II, 260.

giunta purezza, la forma cristallina, che deve presentarsi, al microscopio, completamente omogenea, in prismi regolari allungati, secondo indica la microfotografia seguente.

Il rendimento con questo metodo (80 %) è maggiore di quello raggiunto da Blumenthal (67 %).

I. gr. 0,3425 di sostanza diedero gr. 0,2829 di CO_2 e gr. 0,0651 di H_2O.

II. gr. 0,1795 di sostanza diedero gr. 0,1279 di AgJ.

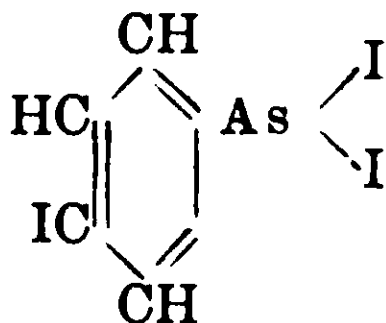
	Trovato %		Calcolato per $C_6H_6O_3IAs$
	I	II	
C	22 46	—	21,95
H	2,13	—	1,85
I	—	38,37	38,71

L'acido para-iodiofenilarsinico è solubile negli idrati e nei carbonati alcalini, da cui viene riprecipitato per mezzo degli acidi; è poco solubile in acqua ed in alcool a freddo, completamente in alcool a caldo, insolubile in benzolo, in etere, in cloroformio, in etere acetico, in etere di petrolio, in toluene, poco solubile in solfuro di carbonio, solubile in acetone, e in acido acetico, da cui cristallizza in bei aghetti bianchi.

Le soluzioni ammoniacali non precipitano a freddo, nè con miscela magnesiaca, nè con cloruro di calcio: reazioni caratteri-

stiche degli acidi fenilarsinici [1]. Nè l'acido nitroso, nè l'acido solforico mettono in libertà l'iodio della molecola dell'acido para-iododiofenilarsinico.

Ioduro di para iodiofenilarsenico.

```
      CH        I
  HC/  \\ As  /
   ||   |     \
  IC\\  /       I
      CH
```

Questo corpo fu ottenuto da noi, per la prima volta, come prodotto secondario, nella preparazione dell'acido para-iodiofenilarsinico. In alcuni tentativi in cui si eseguì la diazotazione dell'atoxyl e la decomposizione nel diazioniosale derivato, in eccesso di acido solforico e di ioduro potassico: le acque madri, per evaporazione, lasciarono quautità, talvolta abbondanti, di questo corpo, ed abbiamo già accennato alle cause di questo fatto.

La sua preparazione più vantaggiosa si ha però per azione diretta dell'acido iodidrico sull'acido para-iodiofenilarsinico. L'acido iodidrico agisce su quest'ultimo corpo a qualunque concentrazione, sia a freddo, come a caldo; ma se è diluito si ha, insieme all'ioduro, l'ossido proveniente dall'azione dell'acqua su di esso e di cui parleremo più tardi. E' preferibile perciò, per ottenere i migliori rendimenti, di usare soluzione di acido iodidrico concentrato (d = 1,7). in quantità sufficiente per sciogliere a caldo l'acido, riscaldandolo fino a discreto svolgimento di vapori di iodio. Col raffreddamento, si trova una massa solida cristallina, che contiene molto iodio. Si polverizza, si lascia all'aria e poi per lungo tempo nel vuoto, perchè perda la maggior quantità dello iodio, poi si cristallizza dal benzolo, o meglio dall'acido acetico caldo.

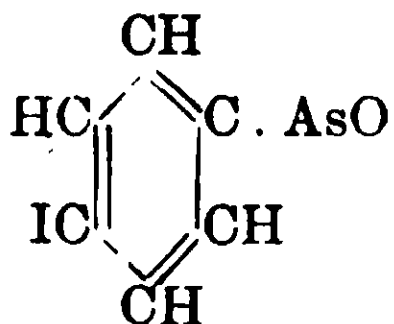
Si hanno così dei bellissimi aghi di colore giallo dorato p. f. 80°. Rendimento quantitativo.

	Trovato %			Calcolato per $C_6H_4I_3As$
	I	II	III	
C	13.77	13.57	—	13,54
H	1.08	1,12	—	0.76
I	—	—	71.56	71.61

[1] Michaelis, Ann. der chem., *201*, 184; *208*, 1.

E' solubile in quasi tutti i solventi organici, specialmente a caldo, dando soluzioni colorate dal paglierino al rosso, che tutte, per raffreddamento, o per evaporazione, abbandonano la sostanza in forma di begli aghi o scagliette di colore giallo.

Ossido di para-iodiofenilarsenico.

```
        CH
   HC ⁄  ⧹ C . AsO
     ‖    |
   IC     CH
      ⧹  ⁄⁄
        CH
```

L'acqua, gli idrati ed i carbonati alcalini decompongono l'ioduro di para-iodiofenilarsenico, dando acido iodidrico e ossido di para-iodiofenilarsenico, secondo l'equazione già indicata.

Questa decomposizione comincia già non appena si mette in contatto l'ioduro di para-iodiofenilarsenico con l'acqua o con soluzione acquosa. Infatti, anche dopo pochi minuti di contatto, il liquido ha reazione acida e dà precipitato giallo con nitrato d'argento e contemporaneamente si può seguire con l'occhio la trasformazione per cui l'ioduro di p.iodiofenilarsenico perde il color giallo e si trasforma nell'ossido di p.iodiofenilarsenico, che è bianco. La decomposizione si completa in breve tempo, anche a freddo, ed è più rapida usando un eccesso di acqua e triturando finamente la sostanza. Si ha allora una trasformazione quantitativa.

Infatti gr. 0,7008 di ioduro di p.iodiofenilarsenico, sospesi durante una notte in molta acqua, diedero una soluzione, da cui vennero precipitati gr. 0,6157 di AgI, corrispondenti a gr. 0,3331 di J:

Calc. per $C_6H_4I_3As$: I_2 47,74; trovato %: I_2 47.58.

Nelle acque filtrate, ci assicurammo, sia per evaporazione, sia per estrazione con etere, che non era contenuta altra sostanza.

Il residuo insolubile, ottenuto in queste condizioni, è l'ossido di para-iodiofenilarsenico quasi puro. Anch'esso dà rendimento quantitativo e si presenta come una polvere paglierina p. f. 245-250°.

Decomponendo l'ioduro di para-iodiofenilarsenico con gli idrati alcalini e precipitando il soluto con gli acidi, si ottiene lo stesso risultato.

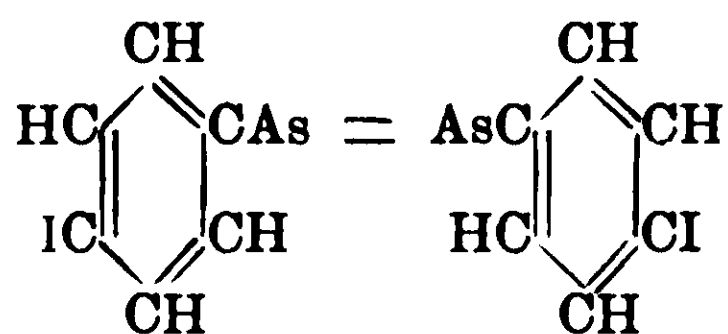
Gr. 0,2160 di sostanza diedero gr. 0,1900 di CO_2 e gr. 0,0415 di H_2O.

Calcolato per C_6H_4IAsO: C 24,49; H 1,37.

Trovato %: C 23,99; H 2,15.

E' solubile in tutti i solventi, eccetto l'alcool; nessun solvente però si presta per una conveniente purificazione. Si purifica preferibilmente, sciogliendolo negli alcali e riprecipitandolo con gli acidi.

Para-diiododioarseniobenzolo.

```
     CH               CH
HC/    \CAs  =  AsC/    \CH
  ||    |         ||    |
IC\    //CH     HC\    //CI
     CH               CH
```

E' stato ottenuto per riduzione dell'acido para-iodiofenilarsinico con acido fosforoso. La riduzione si raggiunge per riscaldamento durante 10-12 ore, a ricadere, della soluzione acquosa concentrata dell'acido, con un eccesso (7-8 volte) di acido fosforoso, o meglio riscaldando in tubo chiuso, per 12 ore, a 120°, le due sostanze, allo stato solido, in proporzione di 1 a 4-5. La parte solida della massa, raccolta sul filtro, viene lavata abbondantemente con acqua calda, fino a totale eliminazione dell'acido fosforico formatosi. Il rendimento è del 45 %, operando in tubi chiusi.

Si presenta come una sostanza gialla p. f. 145-150°, che non si può purificare per cristallizzazione, perchè insolubile in quasi tutti i solventi organici.

Gr. 0,2780 diedero gr. 0,2660 di CO_2 e gr. 0,0445 di H_2O.

Calcolato per $C_{12}H_8I_2As_2$: C 25,90; H 1,45.

Trovato %: C 26,08; H 1,76.

E' insolubile negli alcali e negli acidi.

Ringraziamo il dott. Antonio Astaldi, che ci ha aiutato in alcune delle preparazioni descritte.

Istituto di chimica generale dell'Università di Pavia, Marzo 1909.

Nuovi studi sulla preparazione tecnica del borace.

Nota I di M. G. LEVI e S. CASTELLANI.

(*Giunta il 24 agosto 1909*).

INTRODUZIONE.

In un lavoro precedente « Sopra la preparazione tecnica del borace (¹) io ho esposto in una sommaria rivista storico-critica i metodi tentati, proposti e seguiti nella tecnica per la preparazione di quell'importante sale dell'acido borico che è il tetraborato sodico o borace. In quell'occasione mi sono principalmente soffermato a considerare quei metodi che propongono per la fabbricazione del detto sale l'impiego del cloruro sodico anzichè del carbonato. Tali metodi sono essenzialmente tre e precisamente i seguenti:

I. il metodo Warren secondo il quale (²) si fa reagire direttamente l'acido borico col cloruro sodico al calor rosso sotto l'azione del vapor d'acqua soprariscaldato ottenendosi quantitativamente borace anidro ed acido cloridrico.

II. il metodo Dresel e Lennhoff che (³) rappresenta per l'industria del borace quello che rappresenta il metodo Solvay per la industria della soda e che consiste essenzialmente nel trattare il cloruro sodico in soluzione con acido borico ed ammoniaca ed ottenere così, da un lato borace per doppia decomposizione tra borato ammonico e cloruro sodico, e dall'altro cloruro ammonico.

III. il metodo elettrolitico proposto e brevettato da me (⁴) e che consiste nell'elettrolisi tra anodo di carbone e catodo di piombo di due soluzioni di cloruro sodico e di acido borico separate da diaframma.

Nel mio sopra citato lavoro, esponevo anche le ragioni assai ovvie che parlano in favore di questi metodi al cloruro sodico in confronto del metodo al carbonato, e cercavo sopra tutto di met-

(¹) Gazz. chim. ital., 37, II, p. 562, 1907.

(²) Chem. News, 67, p. 244, 1893.

(³) D. R. P., N. 83084, Kl. 12. — Vedi anche il metodo analogo proposto da Massan e Tillière per la preparazione di borace da minerali di acido borico. Centr. Blatt, 1898, I, 648, e II, 880.

(⁴) Loco cit.

tere in evidenza i vantaggi del metodo elettrolitico da me proposto e già provato in un piccolo impianto presso l'industria boracifera toscana De Larderei e C. Nello stesso tempo facevo notare come tanto *a priori*, quanto per alcune esperienze mie personali, non mi pareva che il metodo Warren, a prima vista così semplice e pratico, dovesse rispondere completamente allo scopo e mi proponevo fin d'allora di studiare il metodo stesso accuratamente.

Una della parti di questo lavoro è dedicata appunto allo studio dettagliato della reazione tra cloruro sodico ed acido borico, sia nelle condizioni descritte dal Warren, sia in condizioni diverse: questa parte del lavoro che ne formerà, per ragioni di opportunità. il capitolo secondo comprende principalmente esperienze che, per le condizioni in cui furono eseguite e per le proporzioni secondo cui furono condotte, rappresentano piuttosto uno studio scientifico che veramente tecnico. Però i risultati a cui le esperienze stesse conducono sono così evidenti e le condizioni in cui esse furono eseguite sono così vicine (non ostante le piccole proporzioni) alle condizioni tecniche, che mi sembra se ne possano realmente trarre delle conclusioni oltrechè di natura scientifica anche di interesse industriale.

In un altro punto del mio già citato lavoro io accennavo alla questione della cristallizzazione delle soluzioni di borace e precisamente all'opportunità che si è affermata nella tecnica di far cristallizzare sempre soluzioni contenenti un piccolo eccesso di soda, se si vuol arrivare alle buone cristallizzazioni volute dall'industria. Tale questione è evidentemente di natura chimico-fisica e andrebbe principalmente studiata dal punto di vista chimico fisico: su tale via si è già posto il signor M. Dukelski (1) con alcuni suoi interessanti lavori.

Io ho voluto peró abbordare la questione, almeno per il momento, da un punto di vista più tecnico ed osservare da vicino quello che accade in soluzioni contenenti carbonato sodico e acido borico in proporzioni differenti quando sono evaporate fino a saturazione o al di là; le stesse osservazioni ho voluto ripetere anche per soluzioni contenenti acido borico e soda caustica perchè

(1) Zeitschr. f. anorg. Che., *50*, 38 e *54*, 45.

non è da escludersi che il carbonato sodico venga un giorno bandito dall'industria del borace e perchè realmente anche nel metodo elettrolitico da me proposto si ottengono soluzioni corrispondenti al sistema H_3BO_3. NaOH e non a quello H_3BO_3. Na_2CO_3. Come vedremo, i risultati ottenuti non sono sempre molto chiari e certo in questa parte del lavoro, che costituisce il primo capitolo, gioverà molto come complemento l'ulteriore indagine chimico fisica.

Tutte le esperienze che espongo nella presente memoria furono eseguite nell'anno decorso 1908 e formarono oggetto di una pubblicazione datata dal novembre u. s. e stampata in forma, dirò così, privata a Pisa coi tipi di F. Mariotti. Di tale pubblicazione non comparve cenno in alcun giornale scientifico ma essa fu resa in ogni modo sufficientemente nota per averne io distribuite, in omaggio, diverse copie a Maestri e a Colleghi.

Non avevo creduto fino ad oggi di farne una pubblicazione in un giornale scientifico, perchè, avendo altre esperienze in corso, aspettavo che il lavoro potesse dirsi completo e l'argomento esaurito, per farne poi una sola memoria. Ora invece per molte ragioni penso di pubblicare intanto subito, nella nostra Gazzetta Chimica la parte di lavoro quale (o con pochissime modificazioni) è già stata pubblicata a Pisa coi tipi Mariotti; a questa prima memoria ne farò subito seguire una seconda. E le ragioni di tale divisione sono principalmente di due ordini: prima di tutto il lavoro stesso è venuto nel suo decorso a dividersi, quasi naturalmente, in due fasi, una fase in cui lavorai soltanto seguendo un criterio e con uno scopo più generale e quindi anche con mezzi più semplici e, se vogliamo anche dire, più primitivi, sufficienti per lo scopo stesso, una seconda fase in cui, guidato dall'esperienza precedente, ristudiai il problema nei suoi dettagli e lo estesi con mezzi più precisi e moderni: se si tien conto di questo e del fatto inoltre che con l'estendersi delle ricerche, cresceva anche la mole del materiale sperimentale raccolto, appare logica anche una suddivisione dei lavoro. A questa ragione va aggiunta poi l'altra che avendo avuto, nel lavoro stesso, collaboratori diversi, penso, dividendolo, di attribuire meglio a ciascuno il merito della collaborazione prestatami. Di tutto il lavoro complessivo presentai un breve riassunto schematico alla sezione di chimica inorganica del Congresso di Londra nel maggio-giugno u. s.

La parte di lavoro che forma oggetto di questa prima memoria e nella quale ebbi a collaboratore il dott. S. Castellani comprende quindi, come già dissi, un primo capitolo riguardante esperienze ed osservazioni sulla cristallizzazione del borace e sopra le quali non insisterò nella prossima seconda memoria ed un secondo capitolo riguardante lo studio della reazione tra acido borico e cloruro sodico, che verrà, invece, completato ed esteso nel mio successivo prossimo lavoro.

Non ostante la quantità notevole di materiale sperimentale raccolto, il lavoro fatto, sia per le conclusioni a cui arriva, sia per gli intendimenti miei, non può ancora dirsi completo, nè l'argomento della preparazione del borace può dirsi scientificamente esaurito; a questo spero d'arrivarci col tempo: in ogni modo però mi pare che le ricerche che espongo raggiungano per lo meno lo scopo di chiarire in tutti i suoi dettagli il decorso di una importante reazione tecnica.

M. G. Levi.

I.

Esperienze ed osservazioni sulla cristallizzazione del borace.

La causa occasionale che ci determinò alle esperienze di cui riferiamo in questo capitolo, fu l'osservazione fatta da uno di noi, (1) e la prima volta anche non esattamente interpretata, del fenomeno che avveniva svaporando una soluzione ottenuta in una delle prime prove per la preparazione del borace elettrolitico: la soluzione, che conteneva quantità non esattamente conosciute di acido borico e di soda caustica (2) svaporata rapidamente allo scopo di ottenere un prodotto cristallizzato, si trasformava ad un certo punto in un liquido gommoso non cristallizzabile che venne ritenuto allora una soluzione di metaborato sodico per il fatto che appunto le soluzioni di metaborato si presentano, specialmente se ottenute da reattivi in soluzione alcoolica, con aspetto gommoso.

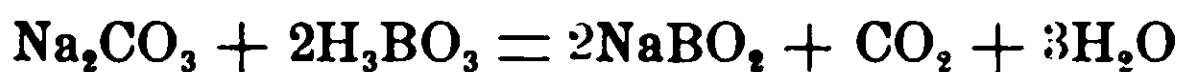
(1) Vedi M. G. Levi, Atti del VI Congr. intern. di Chim. appl., vol. VI, pag. 279, Roma 1907.

(2) Usiamo queste espressioni tanto per intenderci sulla natura dell'alcali che reagisce con l'acido borico, quantunque le espressioni stesse non corrispondano allo stato reale delle sostanze in soluzione.

In realtà però il fenomeno non risultò poi tanto facilmente riproducibile e si vide che variando anche di pochissimo le condizioni dell'esperienza, le cose andavano diversamente e si potevano con tutta facilità ottenere soluzioni cristallizzabili. D'altra parte come già fu accennato nell'introduzione e prima ancora nel lavoro citato di uno di noi, è noto da empirici dati tecnici che realmente per avere facili e buone cristallizzazioni di borace, occorre usare soluzioni contenenti un lieve eccesso di soda: un forte eccesso di soda parrebbe dover tendere a trasformare la reazione

$$Na_2CO_3 + 4H_3BO_3 = Na_2B_4O_7 + CO_2 + 6H_2O$$

almeno in parte nell'altra

$$Na_2CO_3 + 2H_3BO_3 = 2NaBO_2 + CO_2 + 3H_2O$$

se l'anidride carbonica viene eliminata rapidamente per effetto della temperatura sufficientemente elevata, e parrebbe quindi dover condurre in parte a formazione di metaborato: se però l'anidride carbonica non può venir eliminata con sufficiente rapidità, è prevedibile anche forse la reazione

$$4NaBO_2 + CO_2 = Na_2CO_3 + Na_2B_4O_7$$

per effetto della quale anche il metaborato tenderebbe a trasformarsi in borace. Un eccesso invece di acido borico, da notizie che si trovano nei trattati, pare renda difficile la cristallizzazione [1] e in questo caso la ragione non ne è ben chiara: forse interviene la formazione di altri borati come per es. quello osservato da Spiegel [2] NaB_3O_5 nella cristallizzazione di una soluzione contenente borace in presenza di un eccesso di acido borico oppure si formano dei complessi di natura ancora non ben definita, nonostante i fatti intravisti e l'esperienze fatte in questo campo.

Noi abbiamo eseguito una serie di prove con lo scopo, sopra tutto per ora, di fissare un po' esattamente i limiti in cui i detti fenomeni si verificano e vedere quindi se da questi limiti quantitativi si poteva dedurre qualche cosa sui fenomeni realmente verificantisi in soluzione. Le nostre esperienze furono condotte in

(1) Dammer, Handb. der chem. Technologie, I, 569, 1895.
(2) Chem. Zeitung, 1904, 750.

diverse serie nel modo seguente: si prepararono diverse soluzioni, da un lato con quantità sempre crescenti di carbonato sodico ed una quantità fissa di acido borico, dall'altro con quantità crescenti di acido borico ed una quantità fissa di carbonato sodico. Queste soluzioni poste in altrettanti bicchieri, venivano sottoposte a parziale svaporamento fino a che, lasciate raffreddare alla temperatura ordinaria, le più diluite cristallizzavano. Lo svaporamento veniva eseguito distribuendo tutti i bicchieri, per lo più in serie di 12, sopra un bagno di sabbia uniformemente riscaldato alla temperatura di ca. 85° e proteggendo poi le soluzioni dall'anidride carbonica dell'aria per mezzo di un coperchio in lamiera di ferro zincato che, adattandosi sulla sabbia del bagno, veniva a rinchiudere le soluzioni in evaporazione in un ambiente abbastanza ampio, ma chiuso a sufficiente tenuta. Per mezzo di fori praticati nel coperchio stesso, veniva continuamente mantenuta nella stufa per aspirazione una rapida corrente d'aria privata dell'anidride carbonica, con lo scopo anzitutto di permettere una facile evaporazione e di impedire che per un processo di distillazione, o dell'acqua si condensasse sulle pareti della stufa, oppure avessero a prodursi variazioni di concentrazione nelle soluzioni; inoltre, si otteneva così di mantenere le soluzioni in un ambiente privo di CO_2 eliminando anche molto rapidamente quella che si sviluppava dalle soluzioni; tale eliminazione era necessaria per impedire l'azione che poteva esercitare CO_2 specialmente durante il raffreddamento su metaborati eventuali. Una volta ottenuta la cristallizzazione, si separavano le acque madri dai cristalli, si lavavano questi ripetutamente e rapidamente per decantazione e si analizzavano volumetricamente sia per l'alcali che per l'acido [1] determinando semplicemente il rapporto tra l'uno e l'altro; il rapporto $\frac{B_2O_3}{Na_2O}$ per il borace è 2,25, quello per il metaborato 1,13.

Molto spesso venne fatta anche l'analisi dell'acqua madre e questa poi ricristillizzata; non si ebbero però in questo modo che ulteriori conferme dei risultati già ottenuti e che riportiamo nelle seguenti tabelle:

[1] Vedi Treadwell, Chimica analitica, II, p. 471-72 Le determinazioni di acido borico in presenza di fenolftaleina e glicerina furono sempre eseguite a caldo per evitare nella titolazione l'influenza dell'acido carbonico.

Tabella I. REAZIONE $Na_2CO_3 + H_3BO_3$ CON ECCESSO DI Na_2CO_3.

Numero	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
sostanze adoperate H_3BO_3 gr.	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	in 50 cmc. d'acqua
sostanze adoperate Na_2CO_3 »	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11	11,5	12	12,5	13	13,5	14	14,5	15	15,5	16	
rapporto $\frac{B_2O_3}{Na_2O}$ nei cristalli ottenuti	2,2 *	2,2	2,2	2,2	2,2	2,1	2,1	2,1	2,1 *	2,6 (?)	2,2	2,1	2,2	2,2	2,2	2,1	2,2	2,2	2,1	2,0	2,2	2,1	2,0	2,0	

Tabella II. REAZIONE $Na_2CO_3 + H_3BO_3$ CON ECCESSO DI H_3BO_3.

Numero	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
sostanze adoperate H_3BO_3 gr.	12	12,5	13	13,5	14	14,5	15	15,5	16	16,5	17	17,5	in 100 cmc. d'acqua
sostanze adoperate Na_2CO_3 »	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
rapporto $\frac{B_2O_3}{Na_2O}$ nei cristalli ottenuti	2,2 *	2,3	2,4	2,2	2,3	2,1	2,4	2,2	2,4	2,1	2,3	2,1	

I risultati di queste esperienze, dal punto di vista del prodotto cristallino che si ottiene, sono assai evidenti; qualunque sieno le proporzioni adoperate, si ottiene sempre borace. Il rapporto ottenuto nei diversi casi non è sempre con sicurezza costante e per questa ragione non abbiamo dato che la prima cifra decimale del rapporto stesso, ma le oscillazioni sono del resto assai facilmente spiegabili se si pensa che, nel caso della tabella I, anche dopo un ripetuto lavaggio dei gruppi di cristalli ottenuti, questi potevano con facililà trattenere sempre un lieve eccesso del carbonato sodico adoperato e la presenza di questo porta naturalmente come conseguenza una alterazione per quanto lieve del rapporto $\frac{B_2O_3}{Na_2O}$.

Per le reazioni della tabella II il rapporto tende se mai, ad essere superiore al teorico per il borace, ed infatti era anche naturale in questo caso la tendenza dei cristalli a trattenere insistentemente tracce di acido borico in eccesso. Chiarite così queste piccole oscillazioni, resta il fatto che il prodotto cristallizzabile è sempre borace anche se come nell'esperienza 9 dolla tabella I le proporzioni tra Na_2CO_3 e H_3BO_3 sono quelle che spetterebbero al metaborato e nell'esperienze poi successive della stessa tabella, il carbonato sodico eccede sempre più. Per meglio dare un'idea dei risultati ottenuti, notiamo che, circa alle esperienze della tabella I le quantità teoriche dei reattivi corrispondenti al borace sono per 10 gr. di H_3BO_3, 4,2 di Na_2CO_3, circa a quelle della tabella II, per 5 gr. di Na_2CO_3, 11,5 di H_3BO_3.

Abbiamo segnato con asterisco anche le due esperienze num. 1 perchè sono quelle fatte con le proporzioni immediatamente vicine al borace nei due sensi opposti dell'eccesso d'alcali e di quello d'acido. Per quanto riguarda la facilità di cristallizzazione, sia dal punto di vista della rapidità, sia da quello della quantità e della forma dei cristalli ottenuti, abbiamo potuto fare le seguenti osservazioni:

Nelle esperienze con eccesso di carbonato sodico la migliore e più abbondante cristallizzazione si ebbe nelle prove 4-8. Le prove 9-12 cristallizzano più rapidamente delle 1-3 ma meno rapidamente delle 4-8. Entro certi limiti questa sarebbe una riprova dei fatti osservati nell'industria; diciamo entro certi limiti, perchè realmente operandosi nella cristallizzazione industriale con concen-

trazioni diverse. è certo che il fenomeno dal punto di vista dell'eccesso di soda utile si sposterà un poco. Ad un certo limite di soda, la cristallizzazione diventa lenta e difficile, il fenomeno si rende già manifesto verso la prova 7; col crescere della concentrazione in soda i liquidi diventano sempre più densi e gommosi; dalle acque madri dopo la prima cristallizzazione si può ottenere nuova fase solida agitando con una bacchetta. Verso le ultime prove poi non si ottiene cristallizzazione spontanea che dopo un tempo lunghissimo anche di mesi: si puó sempre ottenere però una cristallizzazione pronta diluendo con un po' d'acqua, meno pronta aggiungendo un germe cristallino di borace o di metaborato: questo dimostra che si tratta di soluzioni soprassature ma in cui la cristallizzazione è resa molto difficile dalla condizione delle soluzioni stesse. In qualunque modo però. i cristalli che si ottengono sono di borace.

Analoghi risultati si ottennero nelle esperienze con eccesso di acido borico; i cristalli che si ottengono sono sempre di borace. ma la tendenza a formare gelatine difficilmente cristallizzabili si manifesta qui in modo molto accentuato quasi sin dal principio. Se queste soluzioni gelatinose vengono lasciate a sè. col tempo possono formarsi rari cristalli regolari di borace, se invece si diluiscono, cristallizza subito abbondantemente il borace ma in masse polverose: anche qui l'aggiunta di un cristallino di borace non provoca immediata cristallizzazione. Anche queste prove confermano quindi i risultati tecnici.

Esperienze analoghe a quelle eseguite con carbonato sodico furono anche eseguite con soda caustica affatto esente da carbonati; in questo caso specialmente, si fece uso del già descritto dispositivo per poter svaporare in atmosfera priva di CO_2. Per avere facilmente a disposizione quantità note di soda caustica. si fece nna soluzione concentrata di soda caustica pura del commercio: in questa furono determinati l'idrato ed il carbonato sodico presenti e si aggiunse poi la quantità calcolata di idrato di bario per eliminare il carbonato; la soluzione di idrato puro così preparata. venne titolata e venne adoperata poi in volumi noti per le singole prove. Per tutto il resto si procedette come per il carbonato. ottenendosi anche quindi analoghe piccole oscillazioni nei risultati delle titolazioni.

Riportiamo nelle tabelle seguenti i risultati ottenuti:

Tabella III. REAZIONE $NaOH + H_3BO_3$ CON ECCESSO DI NaOH.

Numero	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
sostanze adoperate H_3BO_3 gr.	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	in 50 cc. d'acqua
sostanze adoperate NaOH »	3,58	3,69	3,97	4,09	4,20	4,47	4,60	4,77	5,11	5,12	5,35	5,63	5,96	6,14	6,51	6,65	7,10	7,68	8,19	8,70	9,21	
rapporto $\frac{B_2O_3}{Na_2O}$ nei cristalli ottenuti	2,3 •	2,3	2,4	2,5	2,1	2,2	2,3	2,3	2,2	2,5	2,2	2,3	2,3	2,3	2,2 •	2,7	— metaborato	— metaborato	— metaborato	— metaborato	— metaborato	

Tabella IV. REAZIONE $NaOH + H_3BO_3$ CON ECCESSO DI H_3BO_3.

Numero	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
sostanze adoperate H_3BO_3 gr.	10,5	11	11,5	12	12,5	13	13,5	14	14,5	15	15,5	16	16,5	17	17,5	18	18,5	19	19,5	20	in 100 cc. d'acqua
sostanze adoperate NaOH »	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58	3,58	3,68	
rapporto $\frac{B_2O_3}{Na_2O}$ nei cristalli ottenuti	2,4	2,4 •	2,2	2,3	2,5	2,3	2,5	2,4	2,4	2,5	2,1	2,4	2,5	2,2	2,5	2,4	2,1	2,5	2,5	2,5	

Anche qui per meglio seguire i risultati esposti, notiamo che i rapporti corrispondenti al borace sono per 10 di H_3BO_3, 3,2 di NaOH, per 3.58 di NaOH, 11,1 di H_3BO_3; quello corrispondente al metaborato per 10 di H_3BO_3, 6.4 di NaOH. Il risultato generale della III tabella è chiaro: anche in questo caso cristallizza sempre borace, soltanto la difficoltà di cristallizzazione e la tendenza a formare liquidi gelatinosi diventa manifesta molto prima ed in grado molto maggiore di quello che non avvenisse per le corrispondenti soluzioni contenenti carbonato sodico. Le prove 10-16 poterono cristallizzare spontaneamente soltanto dopo un tempo lunghissimo: cristallizzavano auche queste subito o per azione meccanica o per diluizione; le prove 16-21 diedero delle gelatine assai dense dalle quali per cristallizzazione spontanea lentissima si ottennero cristalli abbastanza grandi di metaborato sodico: da qualcuna delle stesse prove provocando la cristallizzazione per diluizione e agitando si potè anche ottenere una polvere cristallina di borace. E' interessante qui di aver potuto constatare la formazione di cristall di metaborato da soluzioni acquose.

Per quanto riguarda i risultati eella tabella IV non c'è niente di notevole da osservare: i cristalli ottenuti sono sempre di borace ma la difficoltà a cristallizzare si manifesta subito e anche più evidente che nelle esperienze con eccesso di base. I cristalli che col tempo si possono ottenere, sono sempre isolati mentre di solito in presenza di eccesso di base si ottengono maggiori o minori aggruppamenti cristallini.

Dai complesso di tutti i risultati ottenuti in questa prima parte del nostro lavoro ci sembra di poter trarre qualche deduzione generale, anche se le esperienze eseguite non sono così precise ed esaurienti come soltanto avrebbero potuto essere e come potranno essere se condotte con indirizzo più chimico-fisico.

Anzitutto è certo questo: borace cristallizzato si può ottenere sia per reazione in soluzione acquosa tra acido borico e carbonato sodico, sia per reazione tra acido borico e soda caustica; quest'ultimo caso corrisponde evidentemente al metodo elettrolitico o quasi. Metaborato non si può ottenere che per reazione tra acido borico e soda caustica; questo naturalmente in via generale ed in condizioni d'esperienza un poco grossolane, quali erano sufficienti per il nostro scopo. La più facile ed abbondante cristallizzazione di

borace si ha quando siamo in presenza di un lieve eccesso di base (e meglio carbonato); questo aveva già detto la tecnica. questo confermano le nostre esperienze. Forti eccessi di base (specialmente di idrato) ed eccessi di acido borico conducono con facilità a liquidi gelatinosi che, per brevità, chiamiamo gelatine, di difficile e lenta cristallizzazione e che tutte presentano analogo aspetto ed analoghe proprietà. La cosa più probabile è che si tratti di soluzioni soprassature le quali però si trovano in condizioni affatto speciali e presentano affatto speciali proprietà; prima fra tutte quella di non cristallizzare o di cristallizzare assai lentamente anche se in presenza di fase solida: questo è il fatto fondamentale che fa pensare a qualche fenomeno in parte almeno diverso e più complesso che lo stato di soprasaturazione. Per le soluzioni in presenza di un eccesso di base forse non si oppone alla cristallizzazione che l'estrema densità e l'enorme attrito interno del mezzo; appena le gelatine si diluiscono la cristallizzazione può avvenire [1]: per quelle invece con eccesso d'acido forse il fenomeno è più complicato, tanto più se si pensa che ad un certo limite, anche non cristallizzando il borace che può dare facilmente soluzioni soprossature, dovrebbe almeno cristallizzzare l'acido borico che tale proprietà non possiede. In questo caso probabilmente interviene lo formazione di ioni poliborici complessi e siamo autorizzati a crederlo per il fatto che le esperienze di Auerbach [2] insegnano che la solubilità dell'acido borico aumenta moltissimo in presenza di borace; questo non esclude che anche qui l'attrito del mezzo eserciti lo sua influenza, come anche non è da escludersi che la diluizione la quale anche in questo caso può provocare cristallizzazioni, oltrchè a diminuire l'attrito serva anche a scindere parzialmente o totalmente i complessi esistenti nella gelatina e a riportare quindi il sistema nelle condizioni indispensabili per la cristallizzazione. Non possiamo infine escludere un'altra possibilità e cioè quella che questi liquidi gelatinosi contengano disciolti borati

[1] Ricordiamo qui i classici lavori del Tammann sulla velocità di cristallizzazione. — Vedi Nernst, Theoretische Che., V Aufl., pag. 581.

[2] Zeitsch. f. Anorg. Che., *37*, 353, — Vedi anche a tale proposito i lavori di Kahlenberg e Schreiner, Zeitsch. f. phys., *20*, 547, di Noyes e Whitney, ibid., *15*, 694 e di P. Mueller, Handb. d. anorg. Che. di Abegg., III, pag. 32.

diversi, dei quali uno per es. colloide impedisca la cristallizzazione degli altri.

II.

La reazione tra cloruro sodico e acido borico.

Scarse ed incomplete notizie si hanno sulla reazione tra acido borico e cloruro sodico ed in generale sulle reazioni tra acido borico e sali alcalini d'acidi forti, nitrati, solfati ecc. Si trova scritto in generale in tutti i trattati che l'acido borico essendo debolissimo, non può spostare alcuno degli acidi forti dai loro sali nè in soluzione nè in reazioni per via secca, fino a che esso acido borico è presente come tale. Non appena però l'acido borico comincia a perdere acqua e si trasforma, attraverso gli stati intermedi di acido metaborico e tetraborico, in anidride, allora le cose variano e anche gli acidi minerali forti possono essere spostati per effetto della minima volatilità di B_2O_3 : (1) ma, come dicevamo, esistono su tutta questa questione pochi ed incompleti dati. Poichè ne avremo bisogno in seguito, riassumiamo qui le più importanti notizie riguardanti la questione che, come vedremo meglio tra poco, oltrechè di notevole interesse scientifico, è anche di notevole importanza industriale. Antiche ricerche di Tate (2) dimostrarono che l'acido borico sposta al calor rosso tutto l'acido nitrico dal nitrato sodico, un poco dell'acido solforico dal solfato sodico (3) e non scompone il cloruro sodico; tanto il solfato che il cloruro fusi con acido borico formano due strati. Secondo invece un processo proposto da Demetrio Schmid nel 1875 (4) si può far reagire completamente cloruro sodico con acido borico, fondendo un miscuglio di 170 p. del secondo con 100 del primo in un forno a riverbero previamente riscaldato a 160-190°. La massa mantenuta in agitazione durante la fusione e di tanto in tanto trattata con acqua, viene ri-

(1) Secondo Wöhler e Deville B_2O_3 passa allo stato di vapore a ca. 1500°.

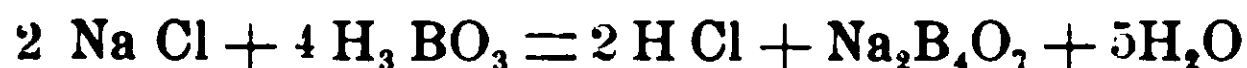
(2) Jahresber. üb. die Fortsch d. Che. 1859, 71.

(3) Nel trattato di Gmelin-Kraut (vol. II, p. I, pag. 417, VII ediz.) si trova anche la notizia che in Francia si ottiene borace assieme ad acido solforico anidro scaldando un miscuglio di solfato sodico secco e di acido borico; tale notizia però non è riportata da alcuno dei più moderni trattati di Chimica tecnologica.

(4) Brev. It., 16 luglio 1875, vol. 16, n. 142.

scaldata fino a che cessa lo svolgimento di HCl, poi estratta dai forno, lasciata raffreddare e sciolta nell'acqua [1].

La reazione pare che sia completa se la temperatura è suf icientemente elevata. Circa alle proporzioni dei reattivi, facciamo notare che sarebbe proposto un forte eccesso di cloruro sodico perchè, dato che la reazione proceda secondo l'equazione probabile

$$2\,NaCl + 4\,H_3BO_3 = 2\,HCl + Na_2B_4O_7 + 5H_2O$$

per 1 p. di H_3BO_3 ne occorrono 0,47 di NaCl ossia per le 170 p. di H_3BO_3 proposte, circa 80 di NaCl. Forse questo notevole eccesso di cloruro di sodio ha il suo scopo.

A questo studio di Schmid, che non è ricordato in alcuno dei più noti trattati o periodici, segue in ordine cronologico lo studio ed il processo di H. N. Warren [2] che già uno di noi riassunse brevemente nel lavoro già citato ed al quale già si mosse qualche obbiezione.

L'autore, premesse le solite considerazioni sulla volatilità dell'acido borico e sulla fissità dell'anidride, fa notare che se l'acido borico viene fuso al calor rosso debole in un crogiolo di platino, fino a che si svolge vapor d'acqua si nota volatilizzazione del composto, ma quando circa il 70 % dell'acqua presente è scacciata, la volatilizzazione cessa ed il resto dell'acqua viene eliminata quasi pura.

[1] Da questa soluzione si potrebbe, data la descrizione del metodo, ottenere borace; però l'autore invece propone di trattare la soluzione stessa in caldaia a pressione con anidride carbonica compressa a 4 atmosfere ottenendo così da un lato carbonato sodico in soluzione, che viene subito ricavato per rapido svaporamento, dall'altro un completo ricupero dell'acido borico che si separa e che può così servire indefinitamente. Evidentemente, praticato in questo modo, il metodo servirebbe non già a fare borace ma a fare soda direttamente dal cloruro sodico e da CO_2 con l'intervento ausiliario di acido borico. Per il nostro studio non c'interessa che la prima parte del processo, cioè quella che riguarda la reazione tra H_3BO_3 e NaCl: la seconda parte invece è in relazione sopra tutto con l'energia relativa degli acidi borico e carbonico e col coefficiente di spartimento di una base fra essi in condizioni diverse; di tale interessante problema chimico fisico si sta occupando in questo laboratorio il prof. Nasini.

[2] Chem. News, *67* (1893), 244.

Di questa proprietà trae profitto l'autore (sono queste quasi le sue identiche parole) per ideare e proporre il suo metodo per fabbricare il borace secondo le norme seguenti: in larghe storte d'argilla fatte per la massima parte di materiale resistente agli acidi e tubulate, s'introduce una intima miscela di sale ben polverizzato e di acido borico. Il collo della storta è in connessione con un refrigerante per condensare l'acido cloridrico formatosi, e la tubulatura delle storte stesse può esser messa in connessione con un generatore di vapore in modo da poter agevolare la reazione con vapor d'acqua surriscaldato. [1] Appena le storte assumono il calor rosso debole, si svolge in abbondanza acido cloridrico. La temperatura viene allora (sono anche qui quasi le stesse parole dell'autore) a poco a poco innalzata e la immissione di vapore regolata in modo da mandarne nella storta una quantità sufficiente per condensare tutto l'acido cloridrico che si forma. Il risultato, dice l'autore, è una rapida e completa decomposizione del sale impiegato, con produzione di borace anidro e di acido cloridrico puro. Quando la reazione è terminata il contenuto della storta viene gettato, mentre è ancora al calor rosso, nell'acqua fredda dove poi lentamente passa in soluzione e da dove si può poi far cristallizzare il borace. Non è detto espressamente dall'autore in che momento si debba cominciar a far agire il vapore, ma è presumibile che questo avvenga quando la storta è già a temperatura elevata e non subito all'inizio dell'operazione.

In fondo il metodo Warren non differisce dalla prima parte del processo Schmid se non per l'intervento dell'acqua sotto forma di vapore surriscaldato; tutti due gli autori arrivano a borace, soltanto il secondo trasforma poi il borato in carbonato per mezzo di CO_2.

Non si capisce bene quale sia tanto nel processo Warren quanto in quello Schmid la vera funzione dell'acqua: acqua non interviene chimicamente nella reazione tra cloruro sodico ed acido

[1] Facciamo notare che l'autore, pur dicendo che la reazione va « aiutata con vapor d'acqua soprariscaldato », non dice esplicitamente se si deve immettere nelle storte vapore già surriscaldato in precedenza, oppure vapore saturo comune; la cosa forse sarebbe un poco diversa, quantunque praticamente anche del vapore a 100° entrando in un ambiente al calor rosso vivo assuma subito lo stato di surriscaldamento.

borico; la reazione stessa decorre assai semplicemente dal punto di vista stechiometrico con eliminazione di 5 molecole d'acqua. A prima vista non resterebbe che attribuire all'acqua stessa una funzione catalizzatrice positiva; attribuirle la sola funzione di trasportatore e poi condensatore dell'acido cloridrico, ci sembra sarebbe troppo poco, tenuto conto specialmente degli incovenienti a cui l'intervento di vapore acqueo dovrebbe portare data la volatilità dell'acido borico in corrente di vapore, e dato che tale volatilità deve ([1]) necessariamente aumentare ed aumenta realmente in modo assai notevole col surriscaldamento del vapore stesso. In ogni modo su queste considerazioni avremo occasione di tornare più tardi e diffusamente.

Poco dopo il metodo Warren fu proposto dai sigg. E. Dresel e J. Lennhoff pure per la preparazione del borace dal cloruro sodico o dal solfato un metodo cui già fu da uno di noi accennato in altra occasione e che ricordiamo ancora, qui, sia a complemento nella nostra rassegna storico-bibliografica, e sia anche perchè possiamo questa volta riferire più esattamente sul metodo avendo a disposizione una copia del brevetto relativo. ([2]) Il metodo pratico secondo il brevetto è il seguente: « In una soluzione di cloruro sodico o di solfato si introducono due equivalenti di acido borico e si fa poi arrivare ammoniaca secca. Si ha elevamento di temperatura e dissoluzione dell'acido borico il quale si unisce con l'ammoniaca a biborato ammouico; quest'ultimo reagisce col sale sodico dando borace e cloruro o solfato ammonico. Nel raffreddamento cristallizza prima il borace il quale viene opportunamente separato dalla soluzione del sale ammoniacale. Concentrando di più la soluzione, si può ottenere una parziale cristallizzazione di borace già prima del raffreddamento. Poichè il borace formato può agire scomponendo il sale ammonico (benchè lentamente data la sua debole alcalinità) così per esser sicuri di una completa separazione, è consigliabile di lavorare con eccesso di ammoniaca ». Questa la parte fondamentale del brevetto: è chiaro che si tratta di un'applicazione al borace del principio informatore del metodo Solvay per la soda ed è anche naturale che il principio sia in massima

([1]) Vedi M. G. Levi, loco cit.

([2]) Brev. citato.

applicabile. dal momento che acido carbonico ed acido borico hanno all'incirca la stessa energia, danno facilmente sali ammonici e danno ancora sali sodici, il borace e il bicarbonato, relativamente poco solubili. Non ci occuperemo per ora in modo speciale di questo metodo perchè in definitiva esso riguarda una reazione tra cloruro sodico e borato ammonico e non tra cloruro sodico ed acido borico ai quali noi vogliamo per ora limitare il nostro studio.

Per completare la bibliografia sull'argomento vogliamo ricordare ancora alcune ricerche di A. Mendini [1] che si trovano riportate anche nel trattato di Dammer [2] e che potrebbero avere un notevole interesse specialmente in relazione coi processi di Schmid e di Warren, se fossero date con maggiori dettagli e con dati sperimentali più abbondanti. La brevissima nota del Mendini riguarda l'azione dell'acido borico e degli acidi che da esso possono derivare per eliminazione d'acqua. sul cloruro sodico. L'autore ha fatto agire l'acido borico a 100° (metaborico) sul cloruro sodico e non ebbe alcun cambiamento sensibile tranne perdita d'acqua; elevò allora la temperatura a 140° (tetraborico) e notò un forte sviluppo di HCl. « Lo sviluppo cessa non appena è finita la trasformazione dell'acido borico in tetraborico per quanto si spinga la temperatura fino alla formazione di anidride borica. Se a questo punto invece si aggiunge acqua, la reazione ricomincia ed è tanto più abbondante se si lascia prima raffreddare e poi si aggiunge di nuovo acqua e si riscalda; se invece si eleva la temperatura e si fa arrivare una corrente di vapor d'acqua si ha sviluppo nullo o quasi di HCl. A prima vista, dice sempre l'autore, il fatto può sembrare strano, ma cessa di esser tale se si pensa che dopo i 140° l'acido tetraborico perde nuova acqua, per trasformarsi in anidride borica la quale non agisce e d'altra parte non può avvenire la trasformazione in acido tetraborico che è quello che ha l'azione sul cloruro di sodio. Mentre a freddo l'anidride borica formata assorbe acqua, si trasforma in acido borico e questo poi col riscaldamento in acido tetraborico. Questa reazione è parziale se si prendono proporzioni molecolari di acido borico e di clo-

[1] Bollett. chim. farmac., 34, 705, 1895.

[2] Handb. d. anorg. Che., Bd. IV, p. 660, 1903.

ruro sodico, ma se invece si prende un eccesso di acido borico e lo si aggiunge a piccole riprese insieme a un po' d'acqua, si viene a scacciare tutto l'acido cloridrico ».

Consideriamo ora a quali conseguenze teoriche e pratiche porterebbero queste osservazioni del Mendini, se esattamente corrispondenti al vero, e come esse stieno in accordo coi fatti su cui si basano i processi di Schmid e di Warren. Anzitutto l'osservazione del Warren che l'acido borico portato al calore rosso volatilizza fino a che ha perduto il 70 % della sua acqua e poi cessa di volatilizzare eliminando acqua pura, potrebbe accordarsi all'incirca con l'osservazione del Mendini che nella reazione tra NaCl e H_3BO_3 al di là di 140° cessa lo sviluppo di HCl. Perdere il 70 % della propria acqua, significa per l'acido borico trasformarsi in piroborico (la perdita esatta sarebbe del 74 %) $H_2B_4O_7$ e questo composto che secondo l'osservazione di Warren sarebbe il prodotto fisso, sarebbe anche secondo Mendini quello che reagisce con NaCl

$$H_2B_4O_7 + 2NaCl = Na_2B_4O_7 + 2HCl.$$

A temperatura più elevata di quella che corrisponde al campo d'esitenza dell'acido piroborico, perdura la non volatilità ma cessa la reazione con Na Cl intervenendo la formazione di B_2O_3 Una nuova aggiunta d'acqua riporterebbe il sistema nelle condizioni primitive; non però, dice il Mendini, un'aggiunta di acqua sotto forma di vapore. In ogni caso poi secondo il Mendini stesso, al di sopra di 140° non si ha più reazione sia in presenza sia in assenza di vapor d'acqua. Ma, e allora come si interpretano i processi di Schmid e di Warren? E' evidente che secondo le osservazioni di Mendini l'ideale per fare borace dal cloruro sodico e da acido borico, sarebbe di operare a 140°, cioè alla vera e sola temperatura di reazione utile. Viceversa nel processo Schmid si parla di fusione della massa, nel processo Warren di calor rosso e più, quindi ci troviamo dinanzi ad un notevole disaccordo.

Nè si può ammettere che nei processi Schmid e Warren la reazione avvenga realmente a 140° e il resto sia tutto calore sprecato, perchè la temperatura nei due processi viene elevata troppo rapidamente, anzi nella nota di Warren è esplicitamente detto: non

appena la storta è al calor rosso debole. si sviluppa abbondantemente acido cloridrico.

L'unico punto in cui i processi Warren e Schmid si avvicinano (senza però corrispondervi esattamente) alle osservazioni del Mendini. è quello dell'aggiunta d'acqua che si consiglia in ambedue i processi: Schmid consiglia di aggiungere ogni tanto acqua alla massa fusa, Warren opera adirittura in corrente di vapore soprariscaldato.

Nessuno poi accenna al come vadano le cose rispetto all'acido borico che è così facilmente volatile nel vapore e che in tutte le esperienze citate dev'essere sempre sensibilmente e forse notevolmente volatilizzato in tutto il periodo che precede la sua trasformazione in composto fisso. Anche rispetto alle proporzioni dei reagenti (e qui forse potrebbe darsi che casualmente fosse stata presa in considerazione la volatilità dell'acido borico) gli autori che ci hanno preceduto sono in completo disaccordo. Schmid opera con eccesso di cloruro sodico, 170 di H_3BO_3 per 100 di NaCl, mentre il teorico sarebbe 80 di NaCl; Mendini invece afferma che bisogna operare con eccesso di acido borico e che per es. per spostare tutto l'acido cloridrico da 6 gr. di NaCl egli dovette adoperare a riprese 31 gr. di H_3BO_3; il teorico per 6 di NaCl sarebbe 12,7 di H_3BO_3! Se le cose teonicamente dovessero andare così, non ci sarebbe male davvero!

Circa alla volatilità dell'acido borico, il Warren soltanto ne parla chiaramente nella parte introduttiva della sua nota, ma viceversa non ne fa più cenno dopo la descrizione del suo processo, egli viene così implicitamente a dire che, o non ha più preso il fatto in considerazione, (e questo non è possibile) o piuttosto che l'azione del vapore è regolata nel suo processo in modo (modo che però non risulta dalla nota) da non portare inconveniente e perdita alcuna.

Da quanto è stato esposto, risulta evidente la necessità di portare nuovo contributo di esperienze in questo campo, se si vuol con sicurezza orientarsi circa l'andamento della reazione tra cloruro sodico ed acido borico. Noi abbiamo intrapreso lo studio della reazione cercando di seguire tutti i dettagli nel modo più completo possibile e riferiamo ora sui risultati ottenuti in una estesa prima serie di esperienze; altre esperienze abbiamo in corso e ne

renderemo conto in una prossima nota sperando così di poter arrivare ad una conclusione tecnica ben decisa in questo campo.

Le nostre esperienze furono eseguite in due modi: in corrente d'aria e in corrente di vapore; da ultimo si operò anche in corrente d'azoto per ragioni speciali che esamineremo a suo tempo. In ogni modo si curò sempre la più rapida ed immediata asportazione dell'acido cloridrico sviluppato. Poichè tanto i dispositivi adoperati, quanto i risultati ottenuti sono diversi a seconda che fu operato a secco o in presenza di vapore, così divideremo anche l'esposizione delle esperienze eseguite e dei risultati ottenuti in due parti: esperienze a secco ed esperienze in presenza di vapore.

A) Esperienze a secco, in corrente d'aria o in corrente d'azoto.

Il dispositivo sperimentale nelle esperienze in corrente d'aria o d'azoto è quello rappresentato nella fig. 1 e che descriviamo qui brevemente: la parte sostanziale dell'apparecchio consiste nel recipiente da reazione *R* che è costituito da un vaso di platino della capacità di ca. 100 cmc. a collo stretto e rinforzato; l'uso del platino era inevitabile per esser sicuri che il recipiente non rimanesse attaccato durante l'operazione o dell'acido borico o dal borace formato; al recipiente *R* è adattato un tappo provvisto di due tubi, uno più stretto e pescante un poco nell'interno del recipiente e che serviva per l'ingresso dell'aria o del vapore, l'altro più largo, affiorante al tappo e che serviva d'efflusso sia per i gas sia per l'acido borico che avesse a distillare. Il tappo adottato fu di costruzione diversa a seconda delle temperature a cui avveniva la reazione; per temperature fino a 300-400° o si adottò un tappo di rame fortemente dorato avvitabile al collo del crogiolo di platino con tubi pure di rame dorati anche internamente e saldati; per maggiore precauzione si praticava poi sopra il tappo e tutto intorno alla chiusura a vite una lutatura in gesso ad ogni esperienza: in tal modo soltanto si riusciva ad avere una buona tenuta dell'apparecchio.

Per esperienze a temperature più elevato si adottò invece un tappo di amianto a due fori con tubi di porcellana verniciati internamente; tutto il tappo e tutta la testa del crogiolo venivano poi ricoperti di un mastice ottenuto impastando amianto in polvere con vetro solubile. L'apparecchio chiuso con le sostanze den-

tro, e così provvisto di mastice veniva tenuto per alcune ore a 70-80° prima dell'esperienza: in tal modo il mastice s'indurisce e può resistere poi ad elevate temperature. Tutto l'apparecchio *R* è immerso in una stufa di rame *S* chiusa da coperchio d'amianto; e tutta coperta esternamente pure da cartone d'amianto; nella stufa pesca un termometro *T* che permette la misura di temperature fino a 575° (1). Le temperature lette direttamente, trattandosi di un termometro lungo 45 cm. e di temperature elevate, venivano corrette per la colonna sporgente. Nel senso indicato dalla freccia si provoca da *A* per aspirazione una lenta corrente d'aria che si depura e si secca attraverso la bottiglia ad acido solforico concentrato *D*, le torri a cloruro di calcio e a calce sodata D_1 D_2, e entrando in *R* ne sposta i gas sviluppatisi e li porta fuori nell'apparecchio di assorbimento. Questo apparecchio è costituito dal cilindro *C* graduato e alto circa 30 cm. nel quale veniva introdotto un volume noto di soluzione titolata di idrato sodico in opportuna concentrazione, la quale con la diminuzione d'alcalinità determinata alla fine dell'esperienza, permetteva di conoscere la quantità di HCl svolto nella reazione ed eventualmente anche quella di acido borico che avesse potuto passare avanti per distillazione. Le congiunzioni che, per esser troppo vicine alla stufa, non potevano esser fatte con tubo di caoutchouc, venivano fatte come in *a* e a_1 con tappi d'amianto lutati eventualmente di fuori.

L'esperienze venivano condotte e seguite in questo modo: s'introduceva in *R* un peso conosciuto di una miscela intima fatta con pesi noti di Na Cl e H_3BO_3 puri ed asciutti, si chiudeva *R* nel modo descritto, lo si congiungeva con *C*, si faceva passare una lenta corrente d'aria e si scaldava rapidamente *S* fino alla temperatura voluta: il riscaldamento procedeva poi a temperatura costante per un tempo determinato, dopo il quale si lasciava raffreddare *R* in corrente d'aria togliendo la stufa. Quindi si procedeva alle determinazioni analitiche: come si vedrà dalle tabelle seguenti, venivano analizzati tanto i prodotti distillati quanto il residuo in *R*. Quest'ultimo veniva sciolto in acqua e nella soluzione portata poi a volume si determinavano l'alcalinità dovuta al

(1) Questo termometro ci venne fornito dalle « Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf » di Berlino ed era campionato dal Phys. techn. Reichsanstalt.

borato formatosi per mezzo di HCl titolato e metilarancio e l'acido borico totale col metodo solitó, neutralizzando l'alcali e poi titolando con soda e fenolf.aleina in presenza di glicerina ed a caldo. Analoghe determinazioni si eseguivano per i prodotti distillati: per lo più si determinava la sola diminuzione di alcalinità in *C* con acido cloridrico e metilarancio ottenendosi in tal modo il solo acido cloridrico distillato: qualche volta si determinò anche l'acido borico passato in *C* (aggiungendo anche per lavaggio quello eventualmente fermatosi nei tubi) per confrontarlo con quello mancante in *R*: si trovò sempre coincidenza tra le due quantità che rappresentano evidentemente acido borico sottrattosi e perduto per la reazione. E' anche evidente che, data la semplicità della reazione, sarebbe bastata la sola analisi completa del residuo per avere tutti i dati di calcolo; l'analisi dei prodotti distillati si fece più che altro qualche volta per controllo e qualche volta fu anche omessa, essendosi trovata sempre tra i diversi risultati un'ottima coincidenza. Come si vedrà dalle tabelle seguenti. fu determinato spesso nel residuo anche il cloruro rimasto inalterato; la determinazione veniva fatta sopra un'aliquota della soluzione del residuo per mezzo di soluzioni di nitrato d'argento e di solfocianato $^{1}/_{10}$ normali in presenza di acido nitrico; la contemporanea presenza di acido borico non porta alcun inconveniente sensibile, come ce lo dimostrarono prove in bianco. Il cloruro sodico decomposto calcolato dalla soda titolabile del residuo, più il cloruro sodico del residuo determinato direttamente rappresentano sempre esattamente o quasi la quantità di cloruro sodico impiegata. La determinazione diretta del cloro-ione nella soluzione del residuo viene quindi a dimostrare prima di tutto ancora una volta il buon andamento delle esperienze, ed inoltre dimostra (cosa che pure era bene accertare) che nessuna reazione secondaria impreveduta viene a complicare la semplice reazione fondamentale. Esponiamo nella seguente tabella V i risultati delle esperienze eseguite nel modo descritto. Il significato dei numeri riportati è chiaro; in generale è data sempre soltanto la seconda cifra decimale, ma fu sempre tenuto conto approssimato anche del valore della terza: in realtà, dato lo scopo delle esperienze, e date ancora le diverse e disparate determinazioni analitiche che venivano fatte per ogni esperienza e che dovevano poi accordarsi tra loro, la II

decimale è sufficiente e la III non si sarebbe potuta esigere. L'acido borico distillato (colonna IX) è calcolato per differenza tra quello impiegato e quello trovato nel residuo (colonne IV e VI); notiamo ancora che la quantità così calcolata coincideva sempre con quella trovata nei prodotti distillati. L'acido cloridrico svolto (colonna XI) fu determinato direttamente nell'esperienza e corrisponde bene a quello calcolabile dalla soda trovata nel residuo. Il cloruro sodico decomposto (colonna XII e XIII) è calcolato dalla soda della colonna VII e rappresenta meglio di qualunque altra quantità, specialmente se espresso in $^0/_0$, il limite raggiunto dalla reazione.

Tabella V. **Esperienze a secco.**

Numero	Durata della esperienza	Temperatura	Sostanze adoperate gr.		Analisi del residuo gr.			H_3BO_3 distillato		HCl svolto	NaCl decomposto calcolato dalla soda		Osservazioni
			H_3BO_3	NaCl	H_3BO_3	NaOH	NaCl	gr.	%	gr.	gr.	%	
1	ore 3	140°	gr. 5	gr. 2,25	4.91	0,000	2,12	0,09	1,8	0,088	0.14	6	
2	»	200°	»	»	4,0	0,28	1,94	0,1	2	0,248	0,41	17,4	
3	»	250°	»	»	4,68	0,28	1,93	0,32	6,4	0,26	0,41	17,4	
4	»	300°	»	»	4.74	0,26	1,02	0.26	5.2	0,24	0,38	16,1	
5	»	400°	»	»	4.74	0.26	1,88	0,26	5.2	—	0.38	16,1	
6	»	500°	»	»	4,78	0,20	1,86	0,22	4.4	—	0,38	16,1	
7	ore 2	400°	»	gr. 4,7	4,90	0,30	—	0.04	0,8	—	0,44	9,3	proporzione del metaborato
8	ore 4	2 ore a 400° poi 2 ore al rosso vivo	»	» 2,25	4,69	0,66	—	0,31	6,2	—	0 96	40,8	si sviluppa cloro libero al rosso
9	ore 3 1/2	2 ore a 400° 1 al rosso vivo 1/2 quasi al bianco	»	»	4,44	0,44	—	0.56	11,2	—	0,64	27,2	in corrente d'azoto
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV

Non è da escludersi che già a 500° e certo poi a temperature più elevate, il cloruro sodico in parte volatilizzasse. Le esperienze vennero eseguite tutte tenendo tra acido borico e cloruro sodico le proporzioni che esige la reazione per condurre a borace cioè 2 Na Cl per 4 H_3BO_3, soltanto nell'esperienza 7 si aumentò il cloruro sodico fino alla proporzione necessaria per il metaborato e cioè 1 Na Cl per 1 H_3BO_3. Nell'esperienza 8, raggiunta la temperatura corrispondente al rosso vivo si cominciò a notare sviluppo di cloro libero; la prima ipotesi che si affacciò alla mente per spiegare questo fatto fu quella che intervenisse la reazione fondamentale del processo Deacon

$$2HCl + O = H_2O + Cl_2$$

fungendo in questo caso da catalizzatore la massa spugnosa e in parte fusa di borato, di cloruro sodico ecc. Data questa ipotesi, si volle allora eseguire un'esperienza in corrente d'azoto per evitare la presenza dell'ossigeno e così l'ossidazione eventuale dell'HCl. L'azoto, che veniva spinto nell'apparecchio per pressione da un gassometro, era stato preparato da nitrito potassico e nitrato ammonico in presenza di bicromato potassico e prima di entrare nell'apparecchio era ancora depurato attraverso miscuglio cromico e poi attraverso una spirale di rame rovente, infine veniva naturalmente seccato con ogni cura. I risultati che più immediatamente appariscono dall'esame della tabella riguardano tanto la distillazione ossia la perdita in acido borico, quanto la quantità di cloruro sodico decomposto in relazione con la temperatura; è evidente poi che il °/₀ di cloruro sodico decomposto rappresenta anche il °/₀ di borace formatosi se si assume come quantità di borace teorica quella che corrisponde al cloruro sodico impiegato e come quantità ottenuta quella corrispondente al cloruro sodico decomposto. Le esperienze come si vede furono cominciate da 140° soltanto; a temperature inferiori, come vedremo tra poco, non si verifica per alcune ore reazione sensibile. La reazione sembra realmente iniziarsi, (per lo meno in modo abbastanza sensibile) come asserisce il Mendini, alla temperatura di trasformazione dell'acido metaborico in piroborico; è però, come già si vede e come vedremo meglio tra poco, una reazione assai lenta; a 200° la velocità di reazione è circa triplicata e si mantiene poi sensibilmente costante fino a 500°: se mai,

verso i 400° si nota una tendenza a diminuire; al rosso soltanto e cioè verso i 600° si nota ancora un forte aumento (40 °/₀ di NaCl decomposto nell'esper. 8). Questo aumento che presumibilmente si sarebbe dovuto accentuare nell'esperienza 9 in corrente d'azoto, in cui per $^1/_2$ ora si mantenne il recipiente quasi al calor bianco, invece retrocede. Potrebbe influire l'atmosfera d'azoto come potrebbe influire la troppo elevata temperatura: non insistiamo sul risultato di quest'ultima esperienza che merita di essere riconfermata e studiata più attentamente. Per quanto riguarda la perdita in acido borico, essa non è molto notevole; aumenta sensibilmente da 140° in su, per mantenersi poi costante tra il 4 e il 6 °/₀: aumenta notevolmente in corrente d'azoto ma, ripetiamo, l'esperienza relativa merita riconferma. Si nota un certo parallelismo tra la quantità di acido borico distillato e quella di cloruro sodico decomposto: come quest'ultima, quella aumenta da 140° fino verso a 250°, poi diminuisce fin verso 500° e poi aumenta di nuovo al rosso; l'andamento però dei due fatti è quantitativamente assai diverso ed un certo confronto si può fare soltanto in modo qualitativo. Quando il cloruro sodico è in eccesso (esp. 7), l'acido borico distilla in quantità assai minore (il che è interessante forse per il processo Schmid) e la quantità *assoluta* di cloruro che si decompone è un po' maggiore, fatti tutti due molto logici e quasi prevedibili. Per studiare esattamente la reazione nel tempo, seguimmo in alcune esperienze a temperature di 400° per mezzo di titolazioni della soluzione alcalina del cilindro *C* le quantità di acido cloridrico svolte in tempi determinati: in generale si nota questo fatto, che dopo un tempo relativamente assai breve (un'ora circa), si raggiunge un limite al di là del quale la reazione sembra non procedere più nel tempo; questo fatto potrebbe accordarsi con l'asserzione del Mendini che quando l'acido piroborico si trasforma in anidride, la reazione col cloruro sodico non avviene più. Con particolare cura studiammo la reazione a 140° e a temperature inferiori e questo con lo scopo di ripetere personalmente le esperienze del Mendini che ci sembravano presentare ormai un particolare interesse. In questo caso l'esperienza venne eseguita in un palloncino di vetro codato contenente il miscuglio di H_3BO_3 (gr. 5) e NaCl (gr. 2.35); attraverso il collo del palloncino per mezzo di un tappo di gomma a due fori passano fino quasi al fondo un tubo adduttore della corrente d'aria

secca e priva di CO_2 e un termometro; il riscaldamento veniva fatto con un bagno a paraffina: la coda del palloncino era in diretta connessione col solito cilindro graduato contenente soluzione di idrato sodico $^1/_5$ N ed il cilindro a sua volta comunicava con l'aspiratore. Si tenne dapprima il palloncino per circa 2 ore a 100° senza notare sensibile sviluppo di HCl; si riscaldò poi a 140°. Anche in questo caso si notò il solito fatto: si sviluppa acido cloridrico per un po' di tempo, dopo di che la reazione sembra arrestarsi. Se allora, come appunto dice il Mendini, si lascia raffreddare, si aggiunge un po' d'acqua e si riscalda ancora a 140°, la reazione ricomincia e continua fino al solito limite: ripetendo l'operazione più volte, si può far procedere la reazione sempre però con notevole lentezza. Ne danno un'idea i risultati seguenti ottenuti in 6 giorni consecutivi operando nel modo anzidetto.

Tabella VI. ESPERIENZE A 140°.

Numero	Durata		cmc. di H_2O aggiunti prima dell'esperienza	Gr. HCl svolti
1	14,40 18,40	ore 4	—	0,137
2	13,15 17,15	»	2 cmc.	0,018
3	13,30 17,30	»	»	0,027
4	14 18	»	»	0,029
5	9,45 13,45	»	10 cmc.	0,020
6	15,15 19,15	»	»	0,019
				0,250 gr. HCl totale

L'analisi del residuo dopo questi riscaldamenti durati in tutto $6 \times 4 = 24$ ore diede i seguenti risultati:

$NaOH$ = gr. 0,272 corrispondenti a

HCl = gr. 0,248 (coincide col trovato) e a

$NaCl$ = gr. 0,398 decomposto.

H_3BO_3 = gr. 4,811

$NaCl$ = gr. 1,901.

Nell'esperienza quindi rimase decomposto il 17 % del cloruro sodico e volatilizzò l'1,9 % di acido borico: rimangono perciò almeno parzialmente confermate le esperienze di Mendini, nel senso che la reazione di scomposizione del cloruro sodico e di formazione di borato comincia e prosegue nelle condizioni di esistenza dell'acido piroborico: la reazione è realmente accelerata dalla presenza di acqua. Per via secca, a parità di tempo, la reazione viene però un po' facilitata dall'aumento di temperatura (vedi Tab. V) fino ad un certo limite, al di là del quale solo un forte aumento di temperatura può far procedere la reazione stessa.

Dati questi primi risultati, credemmo necessario di eseguire una serie di esperienze a temperature molto elevate ed a secco per vedere esattamente fino a che limite e con che velocità si poteva spingere la reazione. Queste esperienze, i cui risultati sono raccolti nella Tab. VII, furono eseguite in un grande crogiolo di platino della capacità di ca. 200 cmc. chiuso da coperchio pure di platino e riscaldato in una muffola a gas alla temperatura di circa 1200°: che tale temperatura fosse realmente raggiunta, ce lo indicò il ripiegarsi di una piramide di Seger (il num. 4 [1] corrispondente alla temperatura di 1210°) posta nella muffola stessa. I risultati ottenuti sono assai evidenti: adoperando H_3BO_3 gr. 12 e $NaCl$ gr. 4.7 (quindi un po' d'eccesso del primo rispetto al borace) si può arrivare con 5 ore di riscaldamento alla decomposizione completa del cloruro sodico (vedi esp. 6). Il prodotto che si ottiene è una specie di vetro fuso omogeneo limpidissimo, che si scioglie solo con grande difficoltà e che dalla soluzione cristallizza poi facilmente come borace. La reazione è accompagnata da perdite sensibili ma non fortissime di acido borico e da perdite invece molto considerevoli in cloruro sodico. Se due grammi di sale sempre ben secco vengono

[1]) Vedi Babu, Métallurgie générale, vol. I, pag. 289. Parigi 1904.

riscaldati soli (esp. 11) per 5 ore nella muffola, se ne volatilizza il 48 %; in presenza invece dell'acido borico, si arriva ad un massimo del 25 % (esp. 6) e gli altri 75 % restano completamente decomposti: un eccesso di cloruro sodico (esp. 7) non favorisce la reazione. Come si possono ora accordare questi risultati che parzialmente si accordano col processo Schmid, con le esperienze e le osservazioni del Mendini? Lo discuteremo più avanti assieme ad altri fatti relativi sempre ai risultati esposti nella tabella VII. Le esperienze 8, 9 e 10 furono eseguite sostituendo all' acido borico, l' anidride. Il cloruro sodico, che sempre era stato adoperato secco, fu per queste esperienze ancora più scrupolosamente seccato fino a fusione, l'anidride borica fu riottenuta da noi per fusione (in recipiente di platino) di quella commerciale ed all'analisi si dimostrava corrispondere esattamente alla formola B_2O_3. In tal modo era assolutamente esclusa la presenza dell' acqua. Ciò nonostante le esperienze 8, 9, 10 dimostrano che con un forte riscaldamento si può provocare anche in queste condizioni la reazione e presso a poco nelle stesse proporzioni che con l'acido borico: in un'ora di riscaldamento si potè decomporre il 44 % del cloruro di sodio perdendone il 15 per volatilizzazione. In questo caso però si trova nel crogiolo dopo l'esperienza la sostanza fusa evidentemente disposta in due strati di sostanze non miscibili. La reazione diventa ora difficilmente spiegabile: acido cloridrico non può svolgersi perchè non c'è idrogeno presente; potrebbe svolgersi il cloro libero, oppure ancora il cloro potrebbe staccarsi sotto forma di qualche combinazione cloroborica: certo cloro libero non si svolge fino a circa 400°, come potemmo constatare sperimentalmente, ma alle più alte temperature della soffieria si svolge invece abbondantemente; torneremo quindi con mezzi più adeguati allo studio di questa reazione che si dimostra assai interessante.

Un'ultima esperienza fu eseguita a secco (num. 12) direttamente sul borace quasi anidro: era interessante vedere se per un prolungato riscaldamento, il borace subisse scomposizione o alterazione alcuna in modo da influire eventualmente sul risultato numerico ottenuto nelle precedenti esperienze. Si adoperò borace secco a 200°, quindi contenente verosimilmente ancora 1 mol. d'acqua e lo si sottopose per 5 ore al solito riscaldamento in muffola: non si trovò sensibilmente alterato il rapporto tra soda e acido borico.

Tabella VII. **Esperienze a secco a temperatura molto elevata in crogiolo di platino.**

Numero	Durata	Sostanze adoperate gr.		Analisi del residuo gr.			H_3BO_3 volatilizzato		NaCl volatilizzato		NaCl decomposto calcolato dalla soda		OSSERVAZIONI
		H_3BO_3	NaCl	H_3BO_3	NaOH	NaCl	gr.	%	gr.	%	gr.	%	
1	ore 1	gr. 10	4,7	9,67	0,99		0,33	3,3	—	—	1,45	30,8	Riscaldam. al rosso con grosso bruciatore Bunsen. Crogiolo chiuso con coperchio.
2	»	»	»	9,46	0,70	—	0,54	5,4	—	—	1,02	21,7	Come sopra, però crogiolo aperto
3	»	gr. 12	»	11,58	1,52	—	0,42	3,5	—	—	2,22	47,2	Crogiolo chiuso, riscaldam. in muffola a circa 1200°. E' pres. un eccesso di H_3BO_3.
4	ore 2	»	»	11,65	2,22	—	0,35	2,9	—	—	3,25	69,0	Come la numero 3.
5	» 3	»	»	11,50	2,36	0,41	0,50	4,2	0,83	17,6	3,46	73,8	Idem.
6	» 5	»	»	10,85	2,40	tracce non deter.	1,15	9,6	1,19	25,3	3,51	74,7	Idem.
7	» 3	gr. 10	6,7	9,61	2,1	2,25	0,39	3,9	1,38	20,6	3.07	45,8	Idem eccesso di NaCl
		B_2O_3	NaCl	B_2O_3			B_2O_3	B_2O_3					
8	»0,20'	gr. 1,4	1,17	1,385	0,176	—	0,015	1,07	—	—	0.257	21,9	Riscaldam. alla soffieria. Crogiolo chiuso.
9	»0,30'	» 2,4	2,0	2,26	0,38	1,36	0,14	5,8	0,09	4,5	0,55	27,5	Come la numero 8.
10	» 1	»	»	2,29	0,61	0,80	0,11	4,5	0,31	15,5	0,89	44,5	Idem.
11	» 5	—	2,0	—	—	1,035	—	—	0,965	48,25	—	—	Riscaldam. in muffola come la numero 3.
12	» 5	Borace secco		—	—	—	—	—	—	—	—	—	Riscaldam. in muffola. Il prodotto rimase inalterato.
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	

B) Esperienze in presenza di vapore.

L'apparecchio adoperato per queste esperienze è nella sua parte essenziale lo stesso di quello adoperato nelle esperienze a secco: il recipiente da reazione *R* (fig. 2) riscaldato a mezzo della stufa *S*. In *R* invece che aria viene fatto passare vapore d'acqua generato dalla piccola caldaia *C* e surriscaldato attraverso il sovrariscaldatore a gas di Möhlau M. [1] Il vapore ed i prodotti della reazione uscendo da *R* subiscono una prima parziale condensazione nel pallone a tre tubature *P* il quale ha lo scopo principale di far subire al vapore un primo raffreddamento e poi si condensano completamente a mezzo del refrigerante a serpentino di vetro C_1 (che, dato il primo parziale raffreddamento, non corre pericolo di rompersi). Dal volume di liquido condensato in *P* e C_1 si può avere un'idea della velocità con cui il vapore passa e così anche, entro certi limiti, regolarla; l'analisi poi di questo liquido circa al suo contenuto in acidi borico e cloridrico ci offre un controllo ed una conferma dell'analisi del residuo rimasto in *R* dopo l'esperienza: l'accordo tra i diversi dati fu anche qui sempre soddisfacente. Anche in questo dispositivo tutte le congiunzioni, quando per l'elevata temperatura non si poterono fare con caoutchouc, si fecero con amianto e gesso: così per es. furon fatte le congiunzioni $a, a_1\ a_2$. Tre termometri T, T_1, T_2 segnavano rispettivamente la temperatura del vapore surriscaldato, quella della stufa, e quella del vapore all'uscita da *R;* tutte queste tre temperature sono riportate nella tabella che illustremo tra poco. Dobbiamo notare però che in questo caso per le esperienze sopra i 300° la temperatura T_1 non corrisponde a quella reale esistente in *R* come si poteva dire per l'esperienze a secco. Il vapore che usciva da *M* surriscaldato a circa 200° (solo in alcuni casi che vedremo più avanti, si potè avere di più) trovando *R* riscaldato a più che 200°, si surriscalda ancora, ma ne abbassa anche notevolmente la temperatura e l'abbassa evidentemente in relazione alla velocità con cui passa e al salto di temperatura: nelle nostre esperienze a 400-500° possiamo calcolare un abbassamento di ca. 100°. Logico sarebbe stato naturalmente avere direttamente la temperatura di *R* con un termometro disposto

[1] Zeitschr. f. angw. Che., 1898, 1001.

dentro al recipiente di platino, ma tale disposizione avrebbe troppo complicata la questione della chiusura del recipiente già complicata di per sè, ed inoltre è sempre poco prudente avere apparecchi di vetro in un ambiente dove esiste acido borico ad elevata temperatura. Non avevamo a nostra disposizione un pirometro, ma analoghe difficoltá si sarebbero presentate anche con questo. Del resto, come si vedrà subito, la conoscenza esatta della temperatura non ha molta importanza e basta averne un'idea aprossimata.

Nella tabella VIII sono riassunti nelle solita forma i risultati ottenuti. Le prime 7 esperienze (1-7) furono eseguite col dispositivo descritto regolando la velocità del vapore in modo da avere una condensazione di circa 1 litro di acqua all'ora: a questa velocità del vapore corrispondono enormi perdite in acido borico che oscillano intorno al 50-60 % a seconda delle condizioni d'esperienza. Rendendo invece la corrente di vapore assai più lenta, come nell'esperienza 8, in modo da condensare circa 400 cmc. d'acqua all'ora, la perdita si riduce al 20 % per temperature della stufa non superiori a 500°. Le perdite aumentano con l'aumentare dell'acido borico presente (esp. 7) e tendono a diminuire con l'aumentare del cloruro sodico (esp. 6): tutto questo, entrando il vapore nel recipiente di reazione ad una temperatura costante di 200°-220°.

Per quanto riguarda il cloruro sodico decomposto, si verifica anche qui all' incirca il fatto notato per le esperienze a secco: la soda liberatasi, ossia praticamente il borato formatosi, aumentano fino a ca. 300° per poi mantenersi intorno ad una quantità costante. Per avere dei rendimenti più notevoli bisogna elevare molto la temperatura: questo dimostrano le esperienze 9, 10, 11 in cui la reazione venne studiata ponendo le sostanze nel solito ampio crogiolo di platino, provvisto in questo caso di un dispositivo di Rose per la somministrazione del vapore, e riscaldato in muffola ad una temperatura superiore ai 1000°: anche qui dobbiamo notare che la temperatura reale all'interno del crogiolo sarà stata diminuita dal passaggio del vapore, ma certo doveva in ogni modo superare gli 850° perchè anche in queste esperienze si ottenne sempre del borace fuso vetroso (boraxglas) il cui punto di fusione è a 878° [1].

[1] Secondo Meyer e Riddle (Berichte *26*, 2448, 1893). Secondo invece Carnelley (Journ. chem. Soc., *33*, 273, 1878) il punto di fusione del borace sarebbe a 561°. La determinazione di Meyer sembra molto attendibile.

Tabella VIII. **Esperienze in corrente di vapore.**

Numero	Temperature			Durata ore	Sostanze adoperate gr.		Analisi del residuo			NaCl volatilizz.		Acido bor. volatilizz.		NaCl decomposto		OSSERVAZIONI
	T_1	T_2	T_3		H_3BO_3	NaCl	H_3BO_3	NaOH	NaCl	gr.	%	gr.	%	gr.	%	
1	180°	200°	120°	2	5	2,35	2,23	0,18	—	—	—	2,77	55,4	0,223	11,2	
2	200	300	120	1 1/2	»	»	2,08	0,22	—	—	—	2,92	58,4	0,321	13,6	Tener conto della diversa durata (2-3)
3	220	400	120	2,20	»	»	1,77	0,24	—	—	—	3,23	64,6	0,351	15,0	
4	220	485	130	2	»	»	1,70	0,27	—	—	—	3,30	66,0	0,395	16,8	
5	220	575	210	2	»	»	2,24	0,27	—	—	—	2,76	55,2	0,395	16,8	
6	200	410	120	2	»	4,7	2,40	0,27	—	—	—	2,60	53,2	0,395	16,8	Proporz. di NaCl corrispondente al metaborato
7	200	410	120	2	»	1,15	1,40	0,17	—	—	—	3,60	72,0	0,248	21,6	Eccesso di acido borico
8	200	470	—	2	»	2,35	4,0	0,27	1,92	—	—	1,0	20,0	0,395	16,8	
9	230	—	—	2	»	»	2,91	1,27	0	0,49	20,8	2,09	41,8	1,86	80,0	Riscaldamento in muffola come nelle esperienze della Tab. VII
10	230	—	—	1	»	»	3,62	1,22	0	0,57	24,2	1,38	27,6	1,78	75,7	Idem
11	»	—	—	1/2	»	»	4,1	1,2	tracce	0,60	25,5	0,9	18,0	1,75	74,4	Idem
12	»	—	—	1/2	—	3,0	—	0,022	1,16	1,84	78,3	—	—	0,03	1,2	Idem
					B_2O_3	NaCl	B_2O_3									
13	200	400	120	2	5	4,15	2,1	0,064	—	—	—	2,9	58,0	0,094	2,2	Come le esperienze 1-7
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	

Esperienze 1-7: Velocità del vapore: distilla 1 litro d'acqua all'ora

Esperienze 8-12: Velocità del vapore: distillano 400 cc. di acqua all'ora

Le esperienze in muffola eseguite tutte con una corrente di vapore lentissima, danno, come si vede dalla tabella, risultati più confortanti almeno per quanto riguarda la velocità di reazione ed il rendimento. In mezz'ora di riscaldamento viene decomposto tutto il cloruro sodico presente, (esp. 11) ciò che nelle esperienze a secco esigeva ca. 5 ore.

Pur troppo però se ne vanno contemporaneamente in gran copia acido borico e cloruro sodico come del resto era prevedibile, data la vera e propria distillazione in vapore a cui vengono sottoposti. L'esp. 11, che è quella coronata dai migliori risultati, ha condotto ad una perdita del 25 % in NaCl e del 18 % in H_3BO_3; sono perdite realmente troppo considerevoli!

La straordinaria volatilità del cloruro sodico nel vapore è anche più evidentemente dimostrata dall'esperienza 12 eseguita con solo cloruro sodico: in $^1/_2$ ora ne volatilizzò il 78 %; a secco in 5 ore ne era volatilizzato il 48 %. Interessante è anche il fatto che il vapore, nelle speciali condizioni in cui venne adoperato, idrolizza anche sensibilmente il cloruro di sodio scomponendone l'1, 2 %; tale energica azione idrolizzante del vapore surriscaldato, che è già nota, e che esercita forse un'importante influenza nei fenomeni vulcanici, è specialmente interessante nel caso nostro perchè indubbiamente influisce notevolmente sulla reazione studiata. E' interessante ancora che tale azione idrolizzante si manifesta poi in modo assai energico quando il vapore agisce direttamente sopra il borace: noi riscaldammo nel solito modo in muffola in presenza di vapore previamente surriscaldato a 230° alcuni grammi di borace quasi anidro per 2 ore: mentre il rapporto molecolare $\frac{\text{soda}}{\text{acido borico}}$ era prima dell'esperienza esattamente eguale a $\frac{1}{2}$, dopo la esperienza lo si trovò diventato $\frac{1}{1,4}$ cioè più prossimo al metaborato che al borace; evidentemente una buona parte del sale viene idrolizzato e ne consegue immediatamente una notevole distillazione di acido borico. Anche questo fatto ha evidentemente una grande importanza per lo studio della reazione fondamentale: è probabile infatti che idrolisi si verifichi spesso dopochè il borato si è formato e questo spiegherebbe per es. bene i valori contemporaneamente elevati del %

di acido borico volatilizzato e di cloruro sodico decomposto nelle esp. 9 e 10. Notiamo infine come, nonostante la presenza del vapore, l'anidride borica (esp. 13) rimanga a 400° pochissimo attiva sul cloruro di sodio mentre invece distilla in forte quantità col vapore non altrimenti che se fosse acido borico comune.

È tempo ora che dal complesso dei risultati ottenuti ed esposti noi cerchiamo di trarre qualche conclusione generale; ragioniamoci dunque sopra e concludiamo.

Prima di tutto il risultato più generale che ci sembra di poter dare come conclusione e riassunto delle esperienze fatte è il seguente:

1. La reazione tra cloruro sodico ed acido borico non avviene approssimativamente al disotto di 140°; avviene invece a 140° ma con grande lentezza.

2. La reazione stessa al disopra di 140° cresce un poco di velocità tanto a secco quanto in presenza di vapore surriscaldato, ma per raggiungere quasi subito (a circa 200° o poco più) un limite massimo corrispondente ad un rendimento in borato del 15 °/₀ circa; al di là di questo limite la reazione non sembra procedere nel tempo, anche elevando la temperatura fino a 400-500° circa.

3. Detta reazione si compie con velocità considerevole al rosso vivo ma diventa facilmente completa soltanto intorno a 1000°; in questi limiti di temperatura è vivamente accelerata dalla presenza del vapor d'acqua, che ne aumenta di circa 10 volte la velocità.

4. L'anidride borica ottenuta per fusione dell'acido borico (terminando la fusione alla soffieria cioè intorno a 800°-1000°) reagisce verso i 1000° a secco assai bene col cloruro sodico e la reazione procede circa con la stessa velocità con cui procede quando si parte originariamente da acido ortoborico: nella reazione stessa si svolge cloro libero.

5. Il borace anidro mentre può essere portato a secco fino alla temperatura di fusione e più in su, senza alterarsi nella sua composizione, si altera invece notevolmente quando venga fuso in presenza di vapore e cede abbondantemente acido borico in seguito ad un processo d'idrolisi.

Interpretiamo ora questi risultati e vediamo poi a quali conseguenze teoriche e tecniche essi ci possano condurre.

Il fatto intanto che la reazione tra cloruro sodico ed acido borico cominci e proceda sensibilmente a 140° e non più sotto, sembra anche a noi, come già è sembrato al Mendini, indubbiamente connesso alla formazione di acido piroborico; non si tratta già di energia dell'acido ma bensì di minima volatilità: dei prodotti acidi derivanti dalla disidratazione dell' acido ortoborico, il piroborico è già sufficientemente fisso da poter spostare l'acido cloridrico e verosimilmente altri acidi volatili forti. La reazione però ad un certo limite sembra arrestarsi, e per procedere dev'essere aiutata dalla presenza di acqua, l'aumento di temperatura l'accelera ma da circa 200° fino a circa 500° (e forse più in su) anche l'aumento di temperatura e la presenza d'acqua sotto forma di vapore portano poco sensibili vantaggi. Evidentemente ciò vuol dire, che il prodotto reagente a queste temperature è sempre l' acido piroborico il cui campo d'esistenza è relativamente limitato: non si trovano dati precisi su questa questione; si dice che a 140°-160° l'acido borico si trasforma in piroborico ma non si parla della trasformazione successiva da acido piroborico ad anidride. Forse le cose vanno così: appena l'acido piroborico perde acqua, cessa di reagire se non si eleva sufficientemente la temperatura (così disse in parte anche il Mendini); viceversa se si somministra nuova acqua la reazione può procedere ancora perchè l'acido piroborico si riforma. Si tratta però sempre di una reazione lenta ed inoltre si capisce sempre poco il perchè la reazione stessa tenda ad un limite al di là del quale non procede sensibilmente: pare quasi che si raggiunga uno stato di equilibrio, stato però che non è spiegabile facilmente dal momento che nella reazione

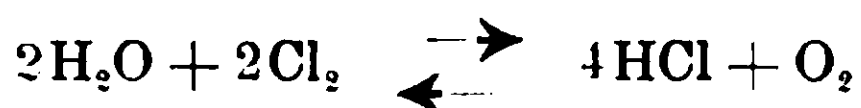
$$4\,H_3BO_3 + 2\,NaCl \rightleftarrows Na_2B_4O_7 + 2\,HCl + 5\,H_2O$$

oppure

$$H_2B_4O_7 + 2\,NaCl \rightleftarrows Na_2B_4O_7 + 2\,HCl$$

l'acido cloridrico e l'acqua (se la si vuol considerare) vengono continuamente eliminati. Evidentemente questo primo ed interessante aspetto della reazione non può esattamente chiarirsi se non si conoscono più completamente le reali condizioni d'esistenza degli acidi borici e se non si studia la reazione col cloruro sodico nel tempo a partire da 100° fino a 200° e più in su, per lo meno di 10 in

10 gradi. Tanto allo studio del I quanto a quello del II problema stiamo attendendo. La reazione assume un andamento ed un aspetto diverso a temperature molto elevate: l'acido borico agisce sul cloruro sodico decomponendolo completamente, la presenza del vapore accelera vivamente la decomposizione raggiungendola completamente in un tempo assai più breve. Qui evidentemente non si può trattare che di un caso speciale di catalisi dovuto all' acqua, non catalisi nel vero senso della parola perchè gli elementi dell'acqua entrano probabilmente in reazione, ma catalisi soltanto nel senso di fenomeno acceleratore. Il sistema acido borico, cloruro sodico, a temperature intorno a 1000° certamente si trasforma molto rapidamente nell' altro, anidride borica, cloruro sodico e a questo sistema come indicano le nostre esperienze fatte con anidride borica, corrisponde una reazione diversa da quella fondamentale e che si compie con sviluppo di cloro: ora sembra probabile che l' intervento dell'acqua abbia per effetto una momentanea idratazione dell'anidride borica (formazione quindi di prodotto intermedio instabilissimo, data la temperatura) seguita immediatamente da reazione coi cloruro sodico; renderebbe più celere la reazione lo stato speciale, diremo così, di mobilità in cui l'acqua si trova ed inoltre il suo specialissimo stato di surriscaldamento. Le nostre esperienze e altri fatti già noti che hanno forse tanta importanza nei fenomeni vulcanici, dimostrano che il vapor d'acqua allo stato di forte surriscaldamento agisce idrolizzando anche i sali degli acidi più forti come il cloruro sodico: l'idrolisi non sarà molto forte ma certo è sensibile e noi sappiamo che quando una reazione d'idrolisi è anche appena accennata è facile farla procedere eliminando successivamente i prodotti dell'idrolisi stessa: quest'idrolisi del cloruro sodico deve esercitare nel processo la sua azione acceleratrice. Pur troppo però la stessa azione idrolitica che indubbiamente da un lato giova, dall'altro per lo scopo della reazione fa danno: anche il borace si idrolizza fortemente col vapore surriscaldato e ne consegue una perdita di acido borico: qui però si rientra più che altro nell'economia della reazione e questo lato del problema lo considereremo tra poco. Si potrebbe anche pensare che il vapor d'acqua, trovandosi in presenza di cloro svolto per un momento per azione dell'anidride borica reagisse secondo

$$2H_2O + 2Cl_2 \rightleftarrows 4HCl + O_2$$

e realmente la cosa sembra probabile perchè è noto che ad alta temperatura e precisamente sopra 577° (1) nel sistema H_2O,O_2,HCl,Cl_2 prepondera l'azione ossidante del cloro su quella dell' ossigeno e la reazione soprascritta del processo Deacon va prevalentemente verso destra cioè a favore dell' acido cloridrico; in questo modo potrebbe darsi una parziale interpretazione, per ora solo ipotetica, alla funzione dell'acqua.

Circa alla reazione tra anidride borica e cloruro sodico, certamente essa ha bisogno di essere ancora e più intimamente studiata, e a tale studio stiamo attendendo con un adatto apparecchio che permette anche alle alte temperature a cui si deve operare, la raccolta e lo studio completo dei prodotti della reazione. L'importante per noi è per ora di aver constatato che la reazione avviene, che si formano borati e che si sviluppa cloro libero, cosa che finora non era stata osservata: uno studio ulteriore soltanto potrà dire se eventualmente il cloro non entri anche a far parte di qualche composto col boro, o anche con l'ossigeno, come si potrebbe forse pensare.

Prima di chiudere questo capitolo vogliamo ancora fare qualche breve considerazione sul lato tecnico del problema. La reazione tra cloruro sodico ed acido borico può evidentemente diventare una reazione industriale per la fabbricazione del borace, specialmente quando venga praticata in presenza di vapore: l'ostacolo che essa può trovare alla sua applicazione, indipendentemente da questioni secondarie, come quella del materiale dei recipienti da adoperarsi, della soluzione delle masse fuse a reazione finita (questioni che potrebbero trovar forse una soluzione felice nell'impiego di opportuni forni rotanti) ecc. sta evidentemente nel combustibile necessario (e questo specialmente per l'Italia) e sopratutto nelle perdite in acido borico ed in cloruro sodico a cui la temperatura ed il vapore conducono. Per quanto riguarda la questione del combustibile, che è un tutt'uno poi con la questione dell'economia del processo e dei vantaggi ch'esso potesse eventualmente presentare sugli altri proposti, essa è questione per ora troppo prematura perchè noi possiamo considerarla. Circa alle perdite che dalle nostre espe-

(1) Vedi a tale proposito: Haber, Thermodynamik technischer Gasreactionen, 1905, pag. 171.

rienze risulterebbero inevitabili nel processo, dobbiamo osservare anzi tutto che le esperienze fatte da noi sono ancora molto diverse da quello che devono essere esperienze tecniche per poter permettere una vera conclusione tecnica: è possibile che esista un *optimum* di temperatura (e lo ricercheremo) al quale corrispondano una conveniente velocità di reazione e perdite minori nelle sostanze reagenti, ed è possibile ancora, anzi diremo probabile, che operando in recipienti molto più capaci e somministrando una minor quantità di vapore, la perdita specialmente in acido borico debba ridursi notevolmente. Raggiunte che fossero in queste perdite per distillazione certi limiti *onesti*, il dispositivo tecnico potrebbe poi opportunamente adattarsi a condensare e a rimettere in circolo tutto ciò che calore e vapore vorrebbero disperdere.

Noi studieremo ancora con mezzi più adatti, indicatici ora dalla lunga e non facile esperienza, i più minuti dettagli del problema con la viva fiducia di arrivare a chiarirne tutti i punti che ancora rimangono oscuri.

Pisa, Istituto di Chimica generale della R. Università, Agosto 1909.

Colore e idratazione.

Nota I di G. POMA.

(Giunta il 9 settembre 1909).

PARTE TEORICA.

La brillante polemica sostenuta da G. Magnanini [1] sino dal 1892 contro coloro che vedevano nel comportamento ottico delle soluzioni acquose di elettroliti colorati, una nuova conferma della teoria della dissociazione, è stata recentemente ripresa con altri criteri da A. Hantzsch [2]. Questi in una serie di interessantissime ricerche, dopo di aver stabilito che numerose sostanze hanno in soluzione poteri di estinzione molecolare costanti, ha concluso che quando un elettrolita colorato è chimicamente saturo e che quindi per soluzione o

[1] Gazz. chim. ital., *22*, I, 131: *26*, II, 92.
[2] Ber., *41*, 1216, und 4328; Zeitschr. phys. Chemie, *63*, 368.

diluizione non subisce variazioni costitutive, deve anche avere un comportamento ottico normale secondo la legge di Beer, qualunque possa essere il suo grado di dissociazione: ciò significa in altre parole, che il potere di assorbimento luminoso dell'ione colorato è uguale a quello della molecola indissociata, tutte le volte che questa conserva invariata la propria costituzione chimica.

La moderna ipotesi sull'esistenza degli idrati in soluzione, che una lunga serie di fatti rende assai verosimile senza dimostrare in modo irrefutabile, assieme con l'altra sulla formazione di autocomplessi nelle soluzioni saline concentrate, permette il più delle volte di spiegare in modo soddisfacente le irregolarità del comportamento ottico di molti elettroliti colorati.

Dai magistrali lavori di R. Abegg e della sua Scuola, risulta che i composti i quali si dissociano in ioni debolmente elettro-affini, avendo una spiccata tendenza ad associarsi con molecole neutre, devono essere considerati come non saturi. Tra i composti aventi un tale carattere, vanno anche annoverati quelli capaci di cristallizzare con acqua di cristallizzazione e appunto Abegg e Bodländer (1) mostrarono come al diminuire della elettroaffinità anche di una delle due parti costituenti gli elettroliti, aumenti il numero di molecole di acqua con cui essi possono cristallizzare.

Per quanto si riferisce agli idrati presenti in soluzione è opportuno ricordare che le anomalie crioscopiche osservate da Biltz (2) e da Jones (3) nelle soluzioni acquose di moltissimi sali e le diminuzioni di solubilità nell'acqua di una sostanza indifferente (4) dovute alla presenza di un elettrolita, sono generalmente tanto maggiori, quanto più elevato è il numero delle molecole di acqua con cui l'elettrolita può cristallizzare.

Questi fatti rendono legittima la presunzione che le condizioni chimiche di esistenza e la complessità degli idrati in soluzione, siano collegate da intime relazioni di dipendenza con quelle degli idrati cristallini.

Oltre a questi fatti è necessario tener presente per la questione che ci interessa, che gli elettroliti i quali cristallizzano dall'acqua

(1) Zeitschr. anorg. Chemie, *20,* 453.
(2) Zeitschr. phys. Chemie, *40,* 185.
(3) Harry C. Jones, Hidrates in acqueous solution, Washington.
(4) Rothmund, Zeitschr. phys. Chemie, *40,* 611.

anidri, si sciolgono con assorbimento di calore e, quando le loro soluzioni acquose siano colorate, conservando il loro colore, mentre invece gli elettroliti che cristallizzano idrati, hanno bensì lo stesso colore delle loro soluzioni acquose, ma quando con trattamento opportuno siano resi anidri, si sciolgono nell'acqua con svolgimento di calore e cambiamento di colore.

Per limitare il campo delle nostre osservazioni, considereremo brevemente il comportamento ottico di alcuni sali inorganici nei quali il cromoforo sia costituito dal catione.

I solfati, i nitrati, ed i sali aloidi di cobalto, di nichel e di rame (rameici) essendo dissociati in soluzione acquosa in un ione negativo molto energico ed in un catione poco elettroaffine, hanno il carattere dei composti non saturi, ed infatti tutti possono contenere acqua di cristallizzazione. Per le regolarità dianzi ricordate, è dunque ragionevole ammettere che i detti sali in soluzione acquosa, per quanto in grado diverso, sieno idratati.

Così, mentre il solfato anidro di rame è bianco e quello di nichel è giallo, gli stessi sali cristallizzati dall'acqua sono rispettivamente azzurro e verde, proprio come lo sono le loro soluzioni acquose. Per spiegare questa identità del colore di un sale solido idrato e della sua soluzione acquosa, Ostwald (1) ammetteva nell'un caso come nell'altro, la presenza dell'ione metallico libero, al quale, come è noto, attribuiva un colore specifico proprio.

Il fatto che il sale solido idrato, pur contenendo ioni liberi, non conduca la corrente, era logicamente spiegato da Ostwald, come dovuto alla impossibilità di muoversi in cui erano gli ioni stessi, in conseguenza della rigidità del mezzo in cui si trovavano.

Però tale ipotesi ha forse perduto il proprio valore, dopo che per i lavori del Magnanini (2) di Evans (3), di Müller (4), di Hantzsch (5) e di altri, venne dimostrato che l'estinzione molecolare di soluzioni acquose di numerosi elettroliti colorati, non varia per diluizione o per aggiunta di un altro elettrolita avente col primo l'anione in comune. Infatti poichè nelle soluzioni acquose la mole-

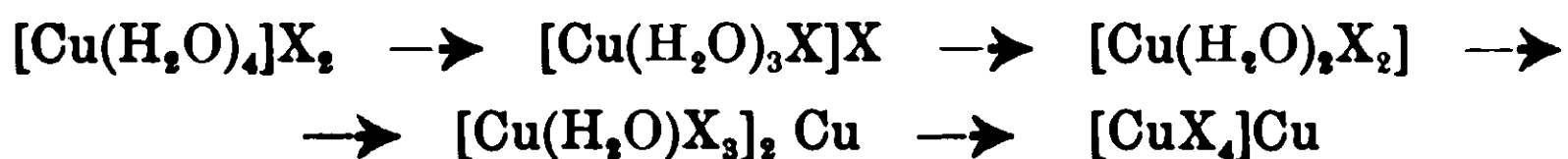
(1) Ostwald's Lehrbuch Chemische Energie, *2*, 1, S. 799.
(2) Loc. cit.
(3) Proc. Roy. Soc. London, *56*, 286.
(4) Ann. der Phys. und Chemie [4], *12*, 767.
(5) Loc. cit.

cola indissociata di un sale può possedere lo stesso potere assorbente del cromoforo ionico. non sembra difficile poter ammettere che lo stesso colore sia anche presentato dal sale solido. che di tali molecole è costituito. Piuttosto l'identità del colore di un sale solido idrato e della sua soluzione acquosa. potrà ragionevolmente essere considerata come una conferma dell'esistenza degli idrati in soluzione.

Malgrado il carattere di composti non saturi presentato dai sali metallici già nominati. alcuni di essi hanno un comportamento ottico regolare.

Secondo le vedute di Hantzsch in questo caso si deve ammettere la formazione tra solvente e soluto, di un complesso molto stabile. il quale quindi si comporta come un composto saturo. Così per esempio Werner ammette nelle soluzioni acquose di solfato rameico l'esistenza di molecole complesse assai stabili $SO_4(H_2O)_4Cu$. I sali aloidi di cobalto e di rame invece. avendo coefficienti d'estinzione fortemente influenzati dalla concentrazione e dalla temperatura [1], dovrebbero formare in soluzione ed in equilibrio tra di loro, diversi complessi molto labili, di cui le singole concentrazioni dovrebbero variare con le condizioni fisiche del sistema.

Questo è il caso del cloruro e del bromuro rameico, nelle cui soluzioni acquose sembra esistere tutta una serie di idrati e di autocomplessi [2] corrispondenti alle formule:

$$[Cu(H_2O)_4]X_2 \longrightarrow [Cu(H_2O)_3X]X \longrightarrow [Cu(H_2O)_2X_2] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Cu(H_2O)X_3]_2 Cu \longrightarrow [CuX_4]Cu$$

Tra i complessi che presentano maggiore analogia con gli idrati, si trovano indubbiamente gli ammoniacati. L'ingresso dell'ammoniaca nella molecola di un elettrolita colorato, ha generalmente per effetto di spostare il suo colore nel medesimo senso secondo cui lo sposta l'ingresso della molecola acquosa, di più ne esalta il potere colorante. Nel caso dei sali di rame, la stabilità

[1] Sabatier, Compt. rend., *118*, 1042 [1894]; Moore, Zeitschr. phys. Chem., *55*, 741; Vaillant, Ann. Chim. et phys., *28*, 113; Jones und Uhler, Chem. Centralb., 1907, I, 699 und 1242; Byk, Ber., *39*, 1243; G. N. Lewis, Zeitschr. phys. Chem., *52*, 224 und 56 223; F. G. Donnan, Zeitschr. phys. Chem., *53*, 317.

[2] Werner, Neuere Anschauungen in der anorg. Chemie, S. 85; Kollschütter, Ber., *37*, 1153, und 3044; H. G. Denham, Zeitschr. phys. Chem., *65*, 641.

degli idrati in soluzione, che come si è visto dipende in grado molto elevato dalla natura del catione, è minore di quella degli ammoniacati, infatti l'ammoniaca in soluzione, sposta l'acqua degli idrati, per formare gli ammoniacati, che indipendentemente dagli ioni negativi, contengono, entro limiti molto lati di concentrazione e di temperatura, il cromoforo complesso $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$ come recentemente dimostrò Hantzsch [1] con metodi ottici.

Scopo del presente lavoro è di studiare il comportamento ottico di taluni sali metallici colorati in condizioni non ancora sperimentate, per trarne possibilmente delle conseguenze circa l'influenza esercitata dal fenomeno della idratazione in soluzione, sul colore degli ioni e delle molecole indissociate. È noto per un recente lavoro di Hantzsch [2] che l'acido solforico assoluto, è un solvente dotato di un notevole potere dissociante, fatto che concorda con l'elevatezza della sua costante dielettrica. Senza entrare nel merito della polemica sorta tra Hantzsch e Oddo [3] circa alcune particolarità d'interpretazione dei risultati sperimentali fin qui ottenuti, si può ritenere oramai specifico il fatto che i vari solfati metallici incolori, studiati da Hantzsch in soluzione di acido solforico assoluto, siano fortemente ionizzati.

Dato, come è logico ritenere, che altrettanto si verifichi per i solfati di rame, di cobalto e di nichel. mi è sembrato interessante osservare quali cambiamenti avvengano nei poteri assorbenti delle loro soluzioni acquose, quando si aggiungano quantità crescenti di acido solforico, in modo da giungere al limite in cui si possano considerare i detti solfati, come sciolti in acido solforico assoluto.

Siccome, per quanto io mi sappia, il comportamento ottico delle soluzioni acquose dei sali di nichel non fu sino ad ora che sommariamente studiato da Magnanini [4] e da Müller [5], così ho creduto opportuno determinare il valore dell'estinzione molecolare delle soluzioni acquose di solfato di nichel, mentre d'altro lato ho

(1) Ber., *41*, 4828.

(2) Zeitschr. phys. Chemie, *61*, 257.

(3) Oddo e Scandola, Zeitschr. phys. Chemie, *62*, 243; Hantzsch, Zeitschr. phys. Chemie, *62*, 626; Oddo e Scandola, Gazz. chim. ital., *39*, I, 569; *39*, I, 1 e 44.

(4) Loc. cit.

(5) Zeitschr. phys. Chemie, *3*, 562.

eseguito le stesse determinazioni in soluzioni acquoso-ammoniacali, per stabilire, come già fece Hantzsoh per i sali rameici, quanti nichel-ammoniacati, entro i limiti sperimentabili di concentrazione possano esistere.

PARTE SPERIMENTALE.

Per l'esecuzione di queste misure mi sono servito di uno spettrofotometro a polarizzazione Hüfner, costruito dalla Ditta Krüss di Amburgo. Oltre alla cellula di assorbimento delle ordinarie dimensioni, ne feci costruire dalla stessa casa altre due, le cui dimensioni e quelle dei relativi corpi di Schulz, erano rispettivamente doppie e metà di quelle della precedente, ciò allo scopo di allontanare i limiti di concentrazione del sale colorato, entro i quali è possibile fare con relativa sicurezza le determinazioni. Il valore del coefficiente d'estinzione ε venne calcolato dalla equazione generale ohe esprime la legge di Beer:

$$I = I_0 . 10^{-\varepsilon d}$$

dalla quale si rioava facilmente:

$$\varepsilon = \frac{1}{d} \log \frac{I_0}{I}$$

in cui *d* rappresenta lo spessore dello strato liquido attraversato dal fascio dei raggi luminosi.

Come è noto, per lo spettrofotometro di Hüfner il valore del rapporto tra le due intensità luminose è dato dall'eguaglianza:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{1}{\cos_2 \alpha}$$

I numeri che compaiono nelle tabelle rappresentano i valori dell' estinzione molecolare A, ottenuti dividendo il coeffioente di estinzione ε per la normalità C delle soluzioni rispetto al sale colorato. Ho eseguito la prima serie di misure servendomi di soluzioni aoquose di SO_4Ni esente da oobalto. Ecco i risultati ottenuti.

TABELLA I.

	Normalità di SO_4Ni	$A = \frac{\varepsilon}{C}$		
		460 μ.μ	602 μ.μ	622 μ.μ
1	0,149	0,45	0,73	1.15
2	0,298	0.45	0,74	1,15
3	0,596	0,44	0.74	1.14
4	1.192	0,45	0.73	1,12
5	2.384	0,44	0,73	1,13

Come si vede da questi numeri le soluzioni SO_4Ni mostrano un comportamento ottico affatto regolare, in diverse e lontane regioni dello spettro, per quanto le normalità delle soluzioni varino come da 1 a 16. La soluzione più concentrata era satura alla temperatura ambiente.

Allo scopo di stabilire con tutta sicurezza se veramente l'estinzione molecolare del SO_4Ni in soluzione acquosa, non dipende in alcun modo dal grado di dissociazione, ho preparato una serie di soluzioni di SO_4Ni di normalità costante, ma contenenti quantità crescenti di H_2SO_4.

I risultati ottenuti sono esposti nella seguente tabella:

TABELLA II.
Soluzione 0,9215 normale di SO_4Ni.

	Normalità di H_2SO_4	$A = \frac{\varepsilon}{C}$		
		460 μ.μ	602 μ.μ	622 μ.μ
1	0	0,45	0,73	1,15
2	0.44	0,45	0,73	1,14
3	0,88	0,44	0,73	1,14
4	1,22	0,45	0,72	1,15
5	1,66	0.44	0,73	1,14
6	2,54	0,44	0,72	1,14

Come si vede, a parte le piccole differenze probabilmente dovute ad errori sperimentali, l' estinzione molecolare si mantiene costante per quanto nell'ultima esperienza, la soluzione contenente per litro 0,9215 grammimolecole di SO_4Ni, sia rispetto all' acido solforico due e mezzo normale.

Nessun dubbio può sussistere che nelle misure esposte nelle due precedenti tabelle non varii fortemente il grado di dissociazione del SO_4Ni. si può dunque ritenere senz'altro dimostrato, che nei limiti sperimentati di concentrazione, le soluzioni di SO_4Ni si comportano regolarmente secondo le vedute di Hantzsch. Il comportamento ottico del cloruro di nichel in soluzione non è così regolare come quello del solfato; però da esperienze che io stesso ho compiute risulta che esso si allontana dalla normalità assai meno di quanto ciò non avvenga nel caso dei cloruri di cobalto e di rame; infatti soluzioni diluitissime, come pure soluzioni aventi la normalità di 1,5 di cloruro di nichel, hanno poteri di assorbimento luminoso, uguali a quelli delle soluzioni di SO_4Ni.

Siccome tra la complessità e la stabilità degli idrati e degli ammoniacati esiste un certo parallelismo, così io ho creduto opportuno determinare il valore dell'estinzione molecolare del SO_4Ni sciolto in acqua fortemente ammoniacale, allo scopo di ottenere qualche nuovo criterio circa la costituzione dei sali amminonichelosi in soluzione.

In questi ultimi anni vari ricercatori si sono occupati di studiare la natura degli ammoniacati in soluzione; tra questi ricorderò Dawson e Mac Craè [1] i quali applicarono a questo studio, il metodo del coefficente di ripartizione di una sostanza tra due solventi non miscibili; Bonzat [2] che determinò il calore di neutralizzazione delle soluzioni ammoniacali di ossido di rame. Bodländer [3] e più tardi Bodländer e Eberlein [4] che studiarono le solubilità in ammoniaca acquosa dei sali aloidi di argento, applicando anche i noti metodi elettrometrici per stabilire la costituzione dei

[1] Journ. Chem. Soc., 1900, 1239; 1901, 107.
[2] Compt. rend., *134*. 1216, 1310; *135*, 292.
[3] Zeitschr. phys. Chemie, *9*, 730; *39*, 597.
[4] Zeitschr. anorg. Chemie, *39*, 197.

complessi formatisi in tali soluzioni, Gaus [1] e Konowaloff [2] i quali si occuparono dell' influenza dei sali neutri sulla tensione dell'ammoniaca in soluzione acquosa, W. Bonsdorff [3] ohe determinando le solubilità e le conduttività elettrolitiche di vari idrati metallici, potè risalire alla costituzione di diversi idrati amminometallici, e finalmente Hantzsch [4] il quale servendosi dei metodi ottici potè concludere per l'esistenza, nelle soluzioni rameiche contenenti un eccesso di ammoniaca, di un unico cromoforo $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$

Dalle misure di solubilità e da quelle di conduttività Bonsdorff ha tratto una distinzione importante circa la complessità e il numero dei cromofori amminorameici e amminonichelosi presentati nelle soluzioni ammoniacali degli idrati di rame e di nichel: per i primi egli affermò che nelle soluzioni contenenti quantità relativamente piccole di NH_3, il cromoforo complesso era dato dall'ione complesso $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$ e che nelle soluzioni contenenti forti eccessi di NH_3 doveva formarsi il cromoforo $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$, nel caso invece dei complessi amminonichelosi egli scrisse ritenere che anche nelle soluzioni a debole tenore di NH_3 si formasse l'ione positivo $Ni(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$ Ho già detto come per gli ammoniacati rameici le misure ottiche di Hantzsch abbiano condotto a conclusioni affatto contrarie a quelle a cui è giunto Bonsdorff.

Ho eseguito la determinazione dei coefficenti d'estinzione delle soluzioni nichel-ammoniacali, impiegando soluzioni di concentrazione, crescente di alcuni sali di nichel e che rispetto ail' ammoniaca erano circa 10 volte normali.

Ecco i risultati ottenuti:

(1) Zeitschr. anorg. Chemie, *25*, 236.
(2) Chem. Centrbl., **1900**, I, 646.
(3) Zeitschr. anorg. Chemie, *41*, 131.
(4) Loc. cit.

Tabella III.

	Normalità di SO_4Ni	$A = \frac{\varepsilon}{C}$		
		556 μ.μ	589 μ.μ	622 μ μ
1	0,0518	4,7	4,8	3,2
2	0,1036	4,7	4,9	3,2
3	0,2072	4,7	4,9	3,1
4	0,4144	4,7	4,8	3,2
5	0,8288	4,6	4,7	3,1

Anche in questo caso, mentre le concentrazioni del SO_4Ni variano come da 1 a 16, i valori delle estinzioni molecolari si mantengono costanti. È dunque logico ritenere che nei limiti delle concentrazioni sperimentate, esista, almeno praticamente, in soluzione, un unico ammoniacato della forma $SO_4(NH_3)_4Ni$.

Ho eseguito tali esperienze impiegando altri sali di nichel, ottenendo risultati analoghi, solo mi è necessario ricordare come la solubilità del cloruro amminonicheloso sia molto inferiore a quella del solfato, e come essa diminuisca in modo anche maggiore passando al bromuro ed all'ioduro; in questi ultimi casi anzi, la solubilità degli ammoniacati è molto piccola, tanto che saturando con bromuro o ioduro potassico, una soluzione ammoniacale di un sale di nichel si ottiene la precipitazione quantitativa di un ammoniacato nicheloso.

In queste esperienze avevo usato soluzioni di concentrazione costante d'ammoniaca, mi è sembrato quindi opportuno ripeterne qualcuna facendo variare la normalità di NH_3; naturalmente però la minima concentrazione d'ammoniaca adoperata era quella necessaria per sciogliere completamente il precipitato formatosi in principio. In questo modo ho potuto constatare che mantenendo costante la concentrazione del sale di nichel, e facendo variare quella dell'ammoniaca, si ottenevano soluzioni diversamente colorate. Le soluzioni più povere in ammoniaca erano le più intensamente colorate, ed erano altresì di un azzurro carico, molto simile a quello

dagli ammoniacati rameici. invece le soluzioni contenenti maggiori quantità d'ammoniaca erano più chiare, ed il loro colore appariva spostato verso il violetto.

TABELLA IV.
Soluzione 0,207 normale di SO_4Ni.

	Normalità di NH_3	$A = \frac{\varepsilon}{C}$		
		556 μ.μ	589 μ.μ	622 μ.μ
1	4.35	4.7	5.4	4.0
2	7,20	4,7	5.0	3.4
3	9.00	4,7	4,9	3.1
4	11,50	4,7	4.8	3,1
5	14,20	4,6	4,8	3.1

Come si vede, mentre l'assorbimento del verde. 556 μ.μ, non ha subito variazioni sensibili, malgrado il fortissimo aumento della concentrazione dell'ammoniaca. nel rosso 622 μ.μ. e nel giallo, 589 μ.μ, si sono avute diminuzioni abbastanza rilevanti. però dopo la seconda misura, l'assorbimento per tutte le tre lunghezze d'onda sperimentate, mantiene valori costanti che corrispondono a quelli esposti nella tabella III.

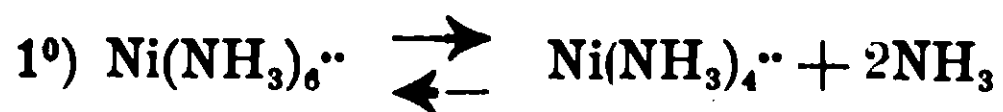
Le osservate variazioni di colore, avrebbero potuto essere spiegate. ammettendo che nelle soluzioni più povere in ammoniaca, assieme col cromoforo amminonicheloso si trovasse in soluzione l'idrato od un sale basico di nichel verde, allo stato di idrosole, e che quindi il colore azzurro delle soluzioni. fosse dovuto al sovrapporsi dei colori dell'ammoniacato e del colloide.

Tale possibilità ho dovuto escludere dopo la seguente esperienza: ho trattato una soluzione ammoniacale *azzurra* di SO_4Ni con nitrato di bario. il solfato di bario che in questo modo si è formato in seno alla soluzione, avrebbe dovuto trascinare con sè il colloide e quindi spostare il colore della soluzione verso il violetto. invece dopo che il solfato di bario si fu depositato nel fondo del recipiente, il colore della soluzione apparve immutato.

I risultati ottenuti da Bonsdorff nelle soluzioni ammoniacali di $Ni(OH)_2$ non sono in alcun modo controllabili coi metodi ottici da me seguiti, perchè stante la piccolissima solubilità dell'idrato di nichel, le soluzioni ammoniacali apparivano incolore.

Ammesso pure che in tali condizioni esista soltanto l'ione complesso $Ni(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$, non v'ha nessun dubbio che nelle soluzioni ammoniacali dei sali di nichel, non esistano in equilibrio almeno due cromofori diversamente colorati, le cui rispettive concentrazioni dipendono dalla normalità di NH_3. Data anche l'esistenza allo stato solido, di due serie di ammoniacati della forma $Ni(NH_3)_4X_2$ e $Ni(NH_3)_6X_2$, sembra probabile che l'equilibrio esistente nelle dette soluzioni possa rappresentarsi in uno dei due modi seguenti:

$$1^0)\ Ni(NH_3)_6^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ni(NH_3)_4^{\cdot\cdot} + 2NH_3$$

$$2^0)\ Ni(NH_3)_n^{\cdot\cdot} + pH_2O \rightleftarrows Ni(NH_3)_{n-p}(H_2O)_p^{\cdot\cdot} + pNH_3$$

in entrambi i casi però, in presenza di molta NH_3, concordemente alla legge dell'azione di massa, e ai risultati esposti nella tabella HI, l'equilibrio dovrà essere spostato da destra verso sinistra, in modo che praticamente si può ritenere esistere in quelle condizioni un unico cromoforo complesso.

***

L'ultima parte di questa serie di esperienze come già ho annunciato nel principio di questa nota, riguarda le variazioni di colore prodotte su di alcune soluzioni saline colorate dall'aggiunta di un disidratante. Abbiamo già visto che i poteri di assorbimento luminoso delle soluzioni acquose di alcuni sali di rame e di nichel, ma specialmente dei solfati e dei nitrati, non dipendono in alcun modo dai loro gradi di dissociazione, sicchè per esempio aggiungendo quantità relativamente elevate di acido solforico a soluzioni di SO_4Cu o SO_4Ni, i valori dell'estinzione molecolare dei detti sali, per le diverse lunghezze d'onda sperimentate, non cambiano. Mi è sembrato interessante stabilire entro quali limiti di concentrazione tale invariabilità ottica si manteneva. A questo scopo ho preparato varie soluzioni contenenti una quantità costante di SO_4Ni e quantità crescenti di H_2SO_4; ecco i risultati ottenuti:

TABELLA V.

	Normalità di H_2SO_4	$A = \frac{\varepsilon}{C}$		
		460 μ.μ	602 μ.μ	622 μ.μ
1	0	0,44	0,74	1,15
2	2,18	0,45	0,72	1,12
3	4,36	0,47	0,70	1,08
4	5,80	0,49	0,64	1,02
5	7.20	0,51	0,58	0,96
6	8,70	0,54	0,50	0,84
7	10.20	0,63	0,40	0,68
8	14,20	1,73	—	—

Come appare da questi numeri l'assorbimento cresce rapidamente nella regione azzurra e violetta dello spettro, mentre nel giallo e nel rosso diminuisce progressivamente; questi cambiamenti sono la conseguenza di una corrispondente variazione del colore della soluzione, che dal verde smeraldo vira verso il giallo cromo. Dopo alcune ore la soluzione solforica gialla di SO_4Ni lascia depositare una polvere gialla di solfato di nichel anidro, la precipitazione non è però completa, giacchè la soluzione conserva il proprio colore giallo, naturalmente meno intenso di prima. Ho eseguito determinazioni analoghe per soluzioni di $NiCl_2$, alle quali venivo aggiungendo quantità crescenti di HCl.

TABELLA VI.

Soluzione 0,633 normale di $NiCl_2$.

	Normalità di HCl	$A = \frac{\varepsilon}{C}$		
		460 μ.μ	602 μ.μ	622 μ.μ
1	0	0,44	0,73	1,15
2	3,2	0,45	0,68	1,05
3	4,0	0,61	0,65	1,01
4	4,8	0,77	0,60	0,95
5	5,6	0,97	0,56	0,87
6	6,4	0,51	0.50	0,84
7	7,1	2,07	0,42	0,86

Il risultato è perfettamente simile a quello ottenuto precedentemente, anche in questo caso, dopo qualche tempo, la soluzione lasciò depositare una polvere gialla formata probabilmente di cloruro di nichel anidro. Le soluzioni di solfato di rame, messe in presenza di quantità crescenti di acido solforico, mantengono dapprima inalterato il proprio potere d'assorbimento, ma poscia quando le quantità d'acido solforico divengono molto elevate, il colore delle soluzioni si attenua sino a scomparire completamente; in queste esperienze, la normalità dell' SO_4Cu rimaneva costante e solo cresceva quella dell'acido solforico. Nel caso in cui la concentrazione del solfato fosse troppo elevata, la soluzione lasciava depositare una polvere bianca verosimilmente di SO_4Cu anidro.

Le soluzioni di solfato di cobalto con acido solforico subiscono cambiamenti di colore meno spiccati, in esse il colore vira lentamente dal rosa verso il rosso solferino.

Anche in questo caso il colore della soluzione solforica è uguale a quello del sale anidro, il potere colorante del solfato di cobalto in soluzione acquosa è molto minore di quello che non sia in acido solforico concentrato.

Il modo migliore per ottenere le soluzioni solforiche di questi solfati consiste nel far cadere molto lentamente a goccia a goccia, una delle loro soluzioni acquose concentratissime, in acido solforico contenente una nota quantità di SO_3. Calcolando approssimativamente la quantità di acqua contenuta nelle dette soluzioni saline e la quantità di SO_3 sciolte nell'acido solforico, si può giungere, con esattezza sufficiente per lo scopo, ad avere i detti solfati, sciolti in acido solforico assoluto.

Operando in questa guisa, ho potuto determinare l'estinzione molecolare del SO_4Ni sciolto in acido solforico, constatando che nei limiti di concentrazione in cui l'esperienza è possibile, dette soluzioni osservano la legge di Beer.

TABELLA VII.

Solvente acido solforico assoluto.

	Normalità di SO_4Ni	$A = \frac{\varepsilon}{C}$	
		446 μ.μ	460 μ.μ
1	0,0191	4,00	6,03
2	0,0382	4,09	6,01
3	0,0574	4,01	6,00
4	0,0765	4,05	6,07
5	0,0956	4,01	6,08
6	0,1147	4,06	6,09

Il cambiamento di colore delle soluzioni acquose dei solfati di rame, di cobalto e di nichel per aggiunta di forti quantità di H_2SO_4, non potendo essere dovuto alla avvenuta retrocessione del grado di dissociazione, deve essere causato da variazioni costitutive delle molecole saline. Tali variazioni potrebbero a prima vista attribuirsi alla formazione di sali complessi tra il solfato metallico e l'acido solforico, però tale ipotesi appare non molto probabile per il fatto che i solfati hanno in soluzione di H_2SO_4 lo stesso colore che posseggono allo stato di sali solidi anidri.

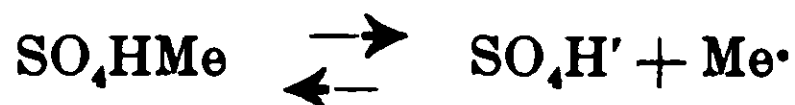
Secondo i recenti lavori di Hantzsch si deve credere che i solfati metallici sciolti in H_2SO_4 passino allo stato di bisolfati, secondo l'equazione:

$$SO_4Me + H_2SO_4 = (SO_4H)_2Me$$

in cui Me, sta ad indicare un atomo metallico bivalente.

Questa trasformazione però non dovrebbe avere sui colori dei sali, una influenza apprezzabile, sicchè l'ipotesi che si presenta coi caratteri delle maggiori probabilità, è di attribuire gli osservati cambiamenti di colore, ad una progressiva disidratazione della molecola salina, che sarebbe completa a determinate concentrazioni di H_2SO_4.

Come abbiamo detto più innanzi, l'acido solforico ha una costante dielettrica che si approssima all'ordine di grandezza di quella dell'acqua, quindi è naturale di pensare che esso abbia un elevato potere dissociante, infatti esperienze crioscopiche, e determinazioni di conduttività elettrolitiche recentemente eseguite da Hantzsch stanno a provare che i solfati metallici, sciolti in H_2SO_4 sono, dissociati in grado molto spinto, secondo l'equazione:

$$SO_4HMe \rightleftarrows SO_4H' + Me^{\cdot}$$

Se è possibile estendere le conclusioni di Hantzsch, per applicarle anche al caso di solfati di nichel, rame e cobalto, e di questo mi occuperò in una prossima memoria, bisognerà ammettere che nelle loro soluzioni solforiche, siano presenti, ed in elevate concentrazioni, anche gli ioni metallici $Co^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$.

CONCLUSIONE.

Le esperienze da me compiute hanno portato ai seguenti risultati:

I. Che il solfato ed il nitrato di nichel conservano in soluzione acquosa, poteri di estinzione molecolare costanti, per quanto le normalità delle soluzioni varino come da uno a sedici e per quanto in altre esperienze si trovino presenti nelle soluzioni, quantità crescenti di H_2SO_4, che raggiungono il valore massimo di 2,5 grammi equivalenti per litro.

II. Che le soluzioni ammoniacali di sali di nichel, possono essere azzurre o violette a seconda della minore o maggiore nor-

malità di NH_3, ma che nelle soluzioni fortemente ammoniacali mentre la concentrazione del solfato di nichel varia come da uno a sedici, l'estinzione molecolare in diverse e lontane regioni dello spettro, rimane costante.

III. Che aggiungendo a soluzioni acquose di solfato e di cloruro di nichel un energico disidratante e rispettivamente H_2SO_4 e HCl le soluzioni virano verso il giallo assumendo, alla fine, un colore uguale a quello degli stessi sali solidi anidri. Che parimenti aggiungendo fortissime quantità di H_2SO_4 a soluzioni acquose di solfato di rame e di cobalto, queste divengono rispettivamente incolora e rosso solferino, proprio come lo sono i corrispondenti sali solidi anidri.

IV. Che nei limiti di concentrazioni sperimentabili le soluzioni di SO_4Ni in acido solforico assoluto hanno poteri d'estinzione molecolari costanti.

Da questi fatti logicamente consegue:

Che, come era già noto per i sali di rame, anche pei sali di nichel può dirsi che il colore dell'ione nichel in soluzione acquosa è uguale a quello della sua molecola indissociata, l'uguaglianza di colore del sale solido cristallizzato dall'acqua e di quello delle sue soluzioni acquose dimostra che in esse esistono melecole e ioni metallici idrati.

Che, in presenza di quantità non troppo elevate di ammoniaca, esistono nelle soluzioni nichelose, due cromofori complessi, diversamente colorati, ma che in presenza di fortissimi eccessi di ammoniaca ne esiste uno solo della forma di $Ni(NH_3)_n$ ¨.

Che aggiungendo un disidratante energico alle soluzioni acquose di detti sali metallici essi subiscono una progressiva disidratazione accompagnata da cambiamento di colore.

L'uguaglianza della colorazione dei sali anidri e delle loro soluzioni solforiche, prova, con le riserve già sopra esposte, che il colore degli ioni anidri è uguale a quelle delle melecole indissociate anidre siano esse in soluzione o no, sicchè potrà concludersi che in tali condizioni l'ione nicheloso è giallo, quello rameico è incolore e finalmente quello cobaltoso è rosso-solferino.

I colori caratteristici adunque che questi stessi ioni posseggono in soluzione acquosa sono dovuti ai loro idrati $Ni(H_2O)_n$ ¨, $Cu(H_2O)_m$ ¨ $Co(H_2O)_p$ ¨.

In una prossima memoria mi occuperò del comportamento ottico dei sali aloidi di rame e di cobalto.

Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma.

Sui complessi rameoso-rameici.

Nota I di G. POMA [1]

(Giunta il 9 settembre 1909).

È noto che i sali aloidi di vari metalli hanno l'attitudine di unirsi tra di loro, per costituire dei composti di secondo ordine, di natura salina, che Werner [2] propone di chiamare alogenosali, analogamente a quanto si usa per gli ossisali e per i solfosali.

Anche per questi sali complessi vale, secondo il Werner, il numero sei di coordinazione, inteso al solito, come il massimo numero di atomi di alogeno, che possono trovar posto intorno all'atomo centrale dell'ione complesso.

Esistono sali aloidi capaci di reagire come se fossero alogenoanidridi acide, mentre altri sali aloidi, e specialmente gli alcalini, hanno spiccate proprietà elettropositive, giacchè unendosi con le alogenoanidridi sono capaci di dare origine a sali complessi, ai quali forniscono il catione metallico.

Werner prima e poscia Pfeiffer [3] fecero un elenco completo di tutti gli alogenosali conosciuti,

Gli ioni del rame nei due gradi di ossidazione in cui possono esistere, essendo debolmente elettroaffini, hanno in modo molto spiccato l'attitudine ad associarsi con molecole neutre per dar luogo a ioni complessi di più elevata elettroaffinità. Questa tendenza è tanto notevole che persino nelle soluzioni concentrate di un unico sale rameico, si formano ioni complessi dovuti all'associarsi dell'ione $Cu^{\cdot\cdot}$ con molecole del solvente ed anche con molecole non dissociate dello stesso sale presente nella soluzione [4].

[1] Questo lavoro venne pubblicato in due note riassuntive sui rendiconti della R. Acc. dei Lincei, voi. XVIII, serie V, 1° sem., pag. 133-192.

[2] Zeitschr. anorg. Chemie, *19*, 158.

[3] Zeitschr. anorg. Chemie, *31*, 191.

[4] Abegg und Auerbach, Handb. anorg. Chemie, II B, 1ste Abtheil, *5*, 493.

Tra i sali rameici che posseggono in modo evidente l'attitudine ad originare molecole complesse è anche il $CuCl_2$. Il fatto che le sue soluzioni presentino a seconda delle concentrazioni e delle temperature, colorazioni diverse che variano tra l'azzurro ed il verde, sta a provare la formazione di ioni complessi, probabilmente idrati, di cui varia la costituzione con la temperatura e con la concentrazione [1]. Queste variazioni di colore delle soluzioni, possono anche essere provocate aggiungendo quantità abbastanza elevate di cloruri fortemente dissociati, mentre l'aggiunta di cloruri di metalli poco elettroaffini ha l'effetto di scomporre gli ioni complessi prima esistenti, ripristinando la colorazione azzurra.

Il $CuCl_2$ forma con HCl tre cloroacidi diversi, [2] $CuCl_3H$ [3] $CuCl_4H_2$ [4] $CuCl_5H_3$ a seconda delle concentrazioni; io infatti ho potuto constatare, ricorrendo ad una cellula elettrolitica di grande capacità ($C = 218{,}4$), che mentre una soluzione 4N di HCl aveva una conducibilità specifica di 0,821, una soluzione ugualmente 4N di HCl, ma che di più conteneva circa una mezza grammimolecola per litro di $CuCl_2$, aveva una conducibilità specifica di 0,659. Questo fatto è sicuramente causato dalla diminuzione del numero totale di ioni, dovuta alla formazione di acidi di elevata complessità, giacchè semplici variazioni del grado di dissociazione e della mobilità degli ioni complessi formatisi, non basterebbero a spiegare una così forte diminuzione della conducibilità specifica.

Il cloruro rameoso insolubile nell'acqua, viene da questa facilmente idrolizzato, esso però si scioglie senza scomporsi nelle soluzioni acquose di HCl o di cloruri metallici notevolmente dissociati, dando origine, rispettivamente, a cloroacidi od a clorosali.

Le misure di solubilità del CuCl in HCl vennero eseguite da Le Chatelier [5] e da Engel [6] come pure da Abel [7], il risultato di tali misure fa ritenere probabile l'esistenza di due cloroacidi,

(1) Ber., *37*, 1153, Kohlschütter Zeitschr. phys. Chem, *52*: 224, *56*, 223, Lewis.
(2) Compt. rend., *106*, 273, Engel.
(3) Compt. rend., *106*, 1724, Sabatier.
(4) Monatsh. Chem., *15*, 489, Neumann.
(5) Compt. rend., *89*, 814.
(6) Ann. Chim. et Phys., *17*, 376.
(7) Zeitschr. phys. Chem., *26*, 361.

il primo della forma $CuCl_2H$ e il secondo della formula $CuCl_3H_2$ a seconda della concentrazione dell'acido cloridrico. Per spiegare questi risultati è opportuno tener presente che l'ione rameoso invece della forma $Cu^{\cdot\cdot}_2$, un tempo ritenuta probabile, ha la forma $Cu^{\cdot}$. come hanno esaurientemente provato i lavori di Abegg (1) di Luther (2) e specialmente di Bodländer e Storbeck (3).

È noto il fatto che sbattendo il CuCl con una soluzione cloridrica di $CuCl_2$, una certa quantità di CuCl va in soluzione, mentre il liquido assume una tinta bruna caratteristica, di cui cresce l'intensità col crescere della concentrazione di HCl e di $CuCl_2$; per diluizione con acqua tali soluzioni lasciano precipitare il CuCl.

Era logico ritenere che in tali condizioni dovessero formarsi uno o più clorosali complessi, dovuti all'associarsi delle molecole di CuCl con altre molecole di $CuCl_2$. Lo stabilire la natura e la costituzione di questi clorosali è questione notevolmente complessa sia perchè la presenza di forti quantità di HCl rende difficile e talora impossibile l'adozione di alcuni metodi di ricerca che sarebbero stati i più conclusivi, sia perchè sino ad ora i due cloruri rameoso e rameico hanno mostrato di possedere spiccatamente il carattere elettronegativo, funzionando sempre come alogenoanidridi acide.

Mi sembrava però probabile che, come gli ioni rameosi (4) posseggono una più scarsa elettroaffinità che non quelli rameici, così anche il cloruro rameoso dovesse presentare un carattere elettronegativo più accentuato di quello rameico, sicchè in definitiva mi sembrava ragionevole che il CuCl dovesse funzionare in confronto del $CuCl_2$, come cloroanidride acida.

In tale caso dovrebbe sussistere l'equilibrio qui sotto rappresentato:

$$nCuCl + mCl' \rightleftarrows (CuCl)_n Cl_m^{m}$$

Da questa equazione consegue, poichè CuCl è la fase solida del sistema, che

(1) Zeitschr. f. Elektrochem., *9*, 569.
(2) Zeitschr. phys. Chem., *34*, 488; *36*, 385.
(3) Zeitschr. phys. Chem., *37*, 1 e 458.
(4) Handb. anorg. Chem. Abegg und Auerbach II, B., 1 Abtheil. s.

$$\frac{[Cl']^m}{[(CuCl)_n Cl_m]} = K$$

da cui dovrebbero potersi ricavare per successivi tentativi, come fecero in caso analogo Bodlaender e Storbek [1] i valori di *m* e di *n* qualora fossero note la concentrazione [Cl'] e $[(nCuCl)^n Cl^n]$. Però nel caso attuale l'acido cloridrico presente nelle soluzioni, oltre a far retrocedere la dissociazione di $CuCl_2$, forma con esso e con CuCl dei cloroacidi; è dunque difficile giungere per questa via a risultati pratici, peró io spero seguendola di poter giungere alla determinazione della formula dei clorosali in questione, che ho notato formarsi anche in assenza di HCl, nelle soluzioni acquose concentrate od alcooliche di $CuCl_2$.

* * *

Le prime determinazioni che ho creduto opportuno di fare furono quelle di solubilità del CuCl in soluzioni contenenti quantità note di HCl e di $CuCl_2$.

Condussi tali ricerche nel modo seguente: Preparai una soluzione di data normalità di HCl, quindi una serie di soluzioni contenenti quantità note e crescenti di $CuCl_2$, ma di normalità uguale alla precedente rispetto all'acido cloridrico. L'acqua di tali soluzioni era stata deaerata con una corrente di azoto purissimo.

Determinai poscia la solubilità del CuCl, fornitomi dalla fabbrica Kahlbaum e perfettamente esente da sali rameici, nelle dette soluzioni, compresa quella contenenente solo HCl, sbattendovele per diversi giorni in recipienti accuratamente chiusi, posti in un grande termostato ad acqua, tipo Ostwald. della capacità di 150 litri, mantenuto a 25°.

Dopo alcuni giorni ritiravo tali recipienti dal termostato, lasciavo deporre il CuCl presente in eccesso, al fondo, mantenendoli però sempre a 25°, pipettavo una certa quantità di liquido, la filtravo rapidamente per filtri calai e poscia in uu determinato volume, 25 cc., determinavo per via elettrolitica, in presenza di ammoniaca e di nitrato d'ammonio [2] il rame totale.

Date le cure con cui prelevavo dai recipienti la soluzione da analizzare, essa era già perfettamente limpida prima della filtra-

(1) L. c.
(2) A. Classen, Analytische Chemie, erster Band, 879

zione, sicchè è a parer mio, da escludere che del CuCl solido potesse, dopo essersi ossidato, passare in soluzione.

Siccome conoscevo le normalità delle soluzioni rispetto al $CuCl_2$ e siccome determinavo il rame totale, dopo di averle sbattute con CuCl, così mi era facile calcolare le quantità di rame rameico e di rame rameoso presenti nelle soluzioni.

È da notare che le quantità di CuCl disciolte dalle soluzioni rameico-cloridriche da me preparate, possono dividersi in due parti, di cui l'una rappresenta la quantità di CuCl sciolto dall'acido cloridrico libero, l'altra dal $CuCl_2$ esistente in soluzione. Siccome poi io determinavo anche la solubilita del CuCl in una soluzione contenente il solo HCl alla solita normalità, così, togliendo dalle quantità di CuCl scioltosi nelle soluzioni rameico-cloridriche, la quantità di CuCl scioltosi nella soluzione cloridrica, ottenevo gli incrementi della solubilità del CuCl nelle soluzioni rameico-cloridriche dovuti alla presenza di $CuCl_2$.

Ho eseguito tre serie di queste misure di solubilità impiegando tre diverse normalità fondamentali di HCl. Ecco i risultati ottenuti nella prima di queste tre serie, impiegando una soluzione normale di HCl:

n HCl $\qquad$ t = 25°

$Cu^{I} + Cu^{II}$	Cu^{II}	$\Delta Cu^{I} = Cu^{I} - 0{,}0862$	$\frac{\Delta Cu^{I}}{Cu^{II}}$
0,0862	0	0	
0,2017	0,1001	0,0154	0.154
0,3256	0,2002	0,0392	0,196
0,4452	0,3003	0.0587	0,196
0,5707	0,4004	0,0841	0,210
0,6924	0,5005	0,1057	0,212

Nella prima colonna della tabella figurano le quantità totali di rame presenti nelle soluzioni, nella seconda le normalità di rame rameico nelle soluzioni primitive, nella terza il rame rameoso cor-

rispondente agli incrementi della solubilità del CuCl nelle soluzioni rameico cloridriche dovuti alla presenza del $CuCl_2$, nella quarta il rapporto tra quest'ultimo ed il rame rameico della seconda colonna.

Una seconda serie di queste misure di solubilità venne eseguita con acido cloridrico due volte normale.

2 n HCl t = 25°

$Cu^{I} + Cu^{II}$	Cu^{II}	$\Delta Cu^{I} = Cu^{I} - 0,2365$	$\frac{\Delta Cu^{I}}{Cu^{II}}$
0,2365	0	0	
0,3528	0,0940	0,0203	0,216
0,4160	0,1410	0,0385	0,273
0,4766	0,1880	0,0521	0,276
0,5385	0,2350	0,0670	0,285
0,6038	0,2820	0,0830	0,302

Finalmente ho eseguito una terza serie di misure di solubilità impiegando come concentrazione fondamentale di HCl quella quattro volte normale.

4 n HCl t = 25°

$Cu^{I} + Cu^{II}$	Cu^{II}	$\Delta Cu^{I} = Cu^{I} - 0,7704$	$\frac{\Delta Cu^{I}}{Cu^{II}}$
0,7704	0	0	
0,8357	0,0473	0,0180	0,380
0,9044	0,0946	0,0394	0,414
0,9701	0,1420	0,0577	0,410
1,0370	0,1894	0,0772	0,405
1,1040	0,2367	0,0969	0,410
1,3040	0,3788	0,1552	0,410
1,3700	0,4261	0,1735	0,405
1,4380	0,4734	0,1942	0,412

Come si vede da queste tabelle l' attitudine del $CuCl_2$ a sciogliere il CuCl cresce col crescere delle concentrazioni di HCl. Nelle prime due tabelle il rapporto $\frac{\Delta Cu^I}{Cu^{II}}$ dimostra una evidente per quanto non molto grande, tendenza ad aumentare mentre aumentano le concentrazioni di $CuCl_2$, fatto questo che era perfettamente prevedibile; ma invece nell'ultima tabella, dopo un primo brusco aumento tra il primo ed il secondo rapporto, si nota che il rapporto stesso si mantiene visibilmente costante, perchè data anche l'estrema ossidabilità delle soluzioni cloridriche di CuCl, le piccole variazioni che si notano sono da imputarsi probabilmente ad inevitabili errori sperimentali.

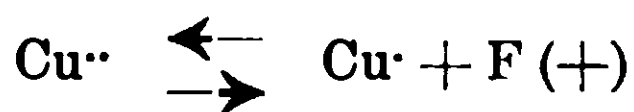
In seguito cercherò di dare una spiegazione plausibile di questi fatti.

Come ho già detto nella prima parte di questa memoria era importante stabilire se veramente nel clorosale rameoso-rameico, che le misure di solubilità hanno già dimostrato formarsi, il cloruro rameoso funzionasse anche in confronto del $CuCl_2$, come una oloroanidride acida. A questo scopo ricorsi a due specie di esperienze che mi diedero risultati concordanti.

La prima di tali ricerche fu di natura elettrometrica.

È noto che immergendo una lamina di platino platinato in una soluzione cloridrica contenente CuCl e $CuCl_2$ si ottiene un cosidetto elettrodo rameico-rameoso che deve possedere un determinato potenziale di riduzione e rispettivamente di ossidazione, dal quale è possibile calcolare il rapporto tra la pressione osmotica e quindi anche la concentrazione degli ioni rameici e quella degli ioni rameosi.

Al processo di riduzione e rispettivamente di ossidazione indicato dall'equazione:

$$Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot} + F(+)$$

corrisponde il singolo potenziale espresso dalla formula:

$$\varepsilon = RTln . K \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]}$$

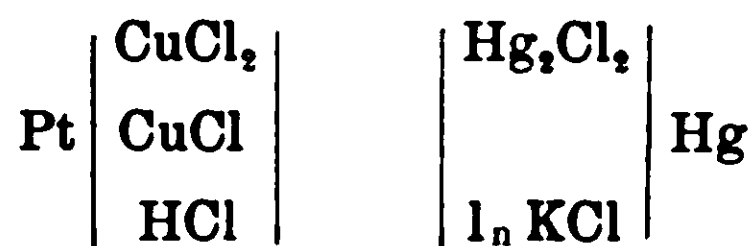
da cui può ricavarsi il termine RTln . K, detto come è noto il potenziale elettrolitico dell' elettrodo, quando si determini il poten-

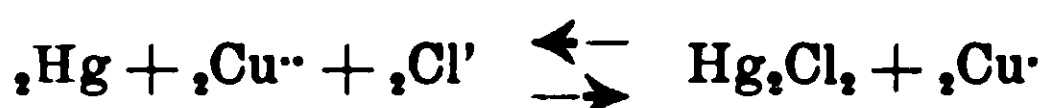
ziale ε, essendo fra loro uguali le pressioni osmotiche degli ioni rameosi e dei rameici: In tale caso sarebbe evidentemente:

$$RTln \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]} = O$$

per cui sarebbe $\varepsilon = \varepsilon_0 = RTln . K$.

Per eseguire queste misure ho collegato l'elettrodo rameico-rameoso con un elettrodo normale a calomelano ottenendo la pila:

$$Pt \left| \begin{matrix} CuCl_2 \\ CuCl \\ HCl \end{matrix} \right| \qquad \left| \begin{matrix} Hg_2Cl_2 \\ \\ 1_n KCl \end{matrix} \right| Hg$$

Il processo chimico il quale accompagnava lo stabilirsi di una F.E.M. nell'elemento mentovato è il seguente:

$$_2Hg + {}_2Cu^{\cdot\cdot} + {}_2Cl' \rightleftarrows Hg_2Cl_2 + {}_2Cu^{\cdot}$$

Evidentemenle il caso in cui la F.E.M. sia uguale a zero è affatto particolare.

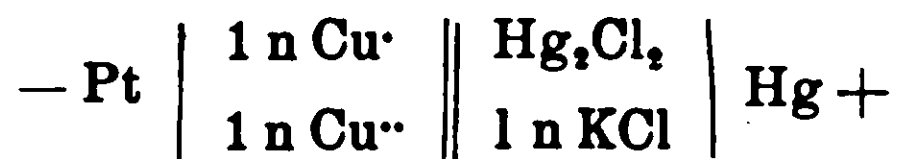
Ho eseguito queste misure di F.E.M. impiegando il comune metodo di compensazione di Poggendorff, confrontando l'elemento galvanico con una pila campione di Weston.

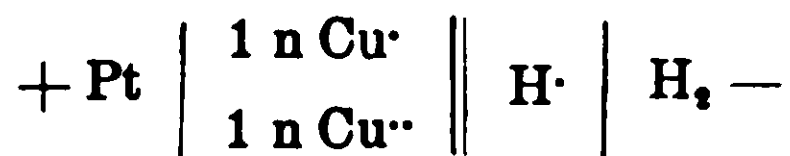
La temperatura alla quale eseguivo queste esperienze era di 25°.

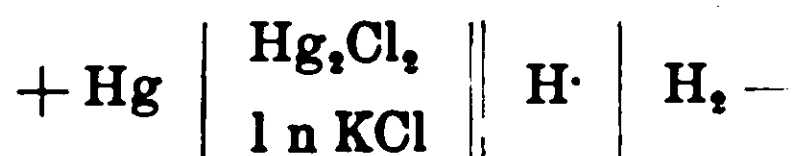
Il calcolo per ricavare il valore di $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]}$ è il seguente:

$$\varepsilon = 0{,}059 \log \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]} + a \qquad \text{per } t = 25^{\circ}$$

in cui a rappresenta la F. E. M. della pila:

$$- Pt \left| \begin{matrix} 1\,n\,Cu^{\cdot} \\ 1\,n\,Cu^{\cdot\cdot} \end{matrix} \right\| \begin{matrix} Hg_2Cl_2 \\ 1\,n\,KCl \end{matrix} \left| Hg + \right.$$

Bodländer e Storbeck [1] misurarono la F. E. M. della pila

$$+ Pt \left| \begin{matrix} 1\,n\,Cu^{\cdot} \\ 1\,n\,Cu^{\cdot\cdot} \end{matrix} \right\| H^{\cdot} \left| H_2 - \right.$$

trovandone la F. E. M. $= + 0{,}204$, da cui essendo l'altra F. E. M. della pila

$$+ Hg \left| \begin{matrix} Hg_2Cl_2 \\ 1\,n\,KCl \end{matrix} \right\| H^{\cdot} \left| H_2 - \right.$$

[1] Zeitschr anorg. Chem., *31*, S 1 und S 458 (1902).

uguale a *volta* + 0,283 si può concludere che $a = -0,079$. Da ciò consegue che:

$$\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]} = 10^{\frac{\varepsilon + 0,079}{0,059}}$$

I valori trovati per questo rapporto nei liquidi, per i quali ho già dato le analisi, sono i seguenti:

n . HCl $t = 25^{0}$

$\varepsilon = a + 0,059 \log. \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]}$ volta	$[Cu^{I}]$	$[Cu^{II}]$	$\frac{[Cu^{II}]}{[Cu^{I}]}$	$\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu]}$
0,1489	0,1016	0,1001	0,995	7145
0.1673	0,1254	0,2002	1,594	14930
0.1841	0,1449	0,3003	2.071	28120
0,1920	0,1703	0,4004	2,350	30840
0,2033	0,1919	0.5005	2,600	60960

Qui è necessario di ricordare che nel recipiente in cui vennero rinchiuse le soluzioni rameoso-rameiche, venne con ogni cura scacciata l'aria, con una corrente di azoto purissimo. Le misure quindi vennero eseguite, per quanto si riferisce all'elettrodo rameico-rameoso, in una atmosfera di azoto.

I valori trovati per $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]}$ nelle soluzioni rameoso-rameiche contenenti due grammi-molecole di HCl per litro sono:

2 n HCl $t = 25^{0}$

$\varepsilon = a + 0,0590 \log. \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]}$ volta	$[Cu^{I}]$	$[Cu^{II}]$	$\frac{[Cu^{II}]}{[Cu^{I}]}$	$\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]}$
0,1770	0,2886	0,1880	0,654	16560
0,1821	0,3035	0,2350	0,775	20180
0,1895	0.3218	0.2820	0,873	27000

Il liquido di collegamento degli elettrodi fu una soluzione normale di KCl, in questo caso si dovrebbe a rigore, tener conto della differenza di potenziale che si stabilisce per diffusione al contatto tra il liquido dell'elettrodo rameoso-rameico, acido per HCl, e la soluzione normale di KCl; tale differenza di potenziale deve rendere più negativo il detto elettrodo, sicchè la F. E. M. della pila è più piccola di quanto non sarebbe se essa fosse unicamente funzione delle pressioni osmotiche degli ioni $Cu^{\cdot\cdot}$ e $Cu^{\cdot}$.

L'errore che commetto trascurando questa differenza di potenziale ha per effetto di farmi ottenere per ii rapporto $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]}$ valori minori di quelli che in realtà dovrei avere.

Dato ciò apparirà evidente che le conclusioni che io trarrò con risultati così ottenuti sarebbero vere a maggior ragione qualora si fossero avuti i valori rispondenti ai veri rapporti rameoso-rameici.

Per ultimo ho ripetuto le esperienze di questa natura per le soluzioni rameoso-rameiche quattro volte normali rispetto all'acido cloridrico.

4 n. HCl t = 25°

$\varepsilon = a + 0.590 \log. \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu.]}$ volta	$[Cu^{I}]$	$[Cu^{II}]$	$\frac{[Cu^{II}]}{[Cu^{I}]}$	$\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]}$
0,1622	0.7884	0,0473	0,060	9290
0.1927	0.8476	0.1894	0,223	30620
0,2015	0,8673	0,2367	0,275	43060
0,2462	0,9646	0,4734	0.495	246600

I numeri che esprimono il rapporto $\frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]}$ crescono tutti rapidamente col crescere delle concentrazioni di $CuCl_2$, le loro grandezze dimostrano che le concentrazioni degli ioni rameici sono enormemente maggiori, fino a 246600 volte, delle concentrazioni degli ioni rameosi, mentre i rapporti tra le quantità del rame rameico e quelle del rame rameoso totale, oscillano tra un minimo di 0.06 e un massimo di 2.60. Ciò prova in modo evidente che il

rame rameoso si trova incluso in un ione complesso e che molto probabilmente il rame rameico esiste nelle soluzioni come ione libero.

Per decidere se veramente il clorosale in questione aveva il catione ovvero l'anione complesso, le misure elettrometriche rendono molto verosimile quest'ultima possibilità, e per vedere se realmente il catione di esso è costituito dal semplice ione rameico, approfittando del fatto che gli ioni del clorosale devono essere diversamente colorati, ho determinato il senso in cui essi emigrano in seno alle loro soluzioni, durante il passaggio della corrente elettrica [1].

A questo scopo ho riempito per circa un terzo un tubo ad U, lungo 24 cm., con una soluzione 4 n. HCl, 047 n $CuCl_2$, e 0,96 n. CuCl, che era colorata intensamente in bruno e che aveva una consistenza quasi sciropposa, ho finito di riempire le due branche del tubo ad U con una soluzione 4 n. di HCl, avendo cura che le due superfici di separazione tra la soluzione bruna inferiore e la incolora superiore fossero ben nitide; due bastoncini di carbone di storta che pescavano per circa un centimetro nella soluzione cloridrica superiore, servivano da elettrodi. Eseguii l'elettrolisi con una corrente di 12 volta e di 0,2 ampère, prolungandola per circa quattro ore. Il risultato fu il seguente: nella branca del tubo ad U in cui superiormente si svolgeva idrogeno, polo negativo, la superficie di separazione tra la soluzione inferiore bruna e la superiore incolora era scomparsa, al suo posto cominciava uno strato colorato intensamente in verde che aveva circa cinque millimetri di altezza; nella medesima posizione, ma dall'altra branca del tubo, in cui superiormente si svolgeva il cloro, polo positivo, la colorazione bruna della soluzione inferiore, si era diffusa nella zona prima incolora, occupata dalla soluzione cloridrica.

Questo risultato dimostra che il catione del clorosale è costituito dal semplice ione rameico e che invece l'anione, colorato in bruno, contiene il rame rameoso. Se poi si pensa che le soluzioni contenenti gli ioni $CuCl'_2$ ovvero $CuCl''_4$ già noti, sono perfettamente incolore, è da ritenere molto probabile che nell' anione

[1] W. Nernst, Zeitschr. Elektrochem., *3*, 309; und Diltrich, Zeitschr. phys. Chem., *29*, 481.

complesso del clorosale rameoso-rameico, intensamente colorato in bruno, oltre al Cu^{I} sia anche contenuto il Cu^{II}.

CONCLUSIONE.

Le esperienze da me compiute provano che le quantità di CuCl portate in soluzione dal $CuCl_2$ aumentano col crescere delle concentrazioni dell'acido cloridrico presente. Che il $CuCl_2$ scioglie il CuCl anche in assenza di HCl, purchè si operi in solventi mediocremente dissocianti, ovvero in soluzioni acquose concentrate. Che il rapporto $\frac{\Delta Cu^{I}}{Cu^{II}}$ tende a crescere, per quanto molto debolmente, in presenza di non troppo elevate quantità di HCl col crescere di $CuCl_2$, mentre con HCl quattro normale il rapporto si mantiene sensibilmente costante e uguale a circa 0,40. Esperienze preliminari, che però dovranno essere confermate, dimostrerebbero che usando come solvente l'alcool metilico, quel rapporto sembra mantenersi uguale allo stesso numero. Risulta infine dimostrato che il $CuCl_2$ ed il CuCl si uniscono insieme per formare uno o più clorosali, che la colorazione bruna delle loro soluzioni è dovuta all'anione complesso contenente tanto il Cu^{I} come il Cu^{II} oltre ad un numero indeterminato di atomi di cloro e finalmente che il loro catione è costituito da uno o più ioni rameici.

Lo studio di questi composti di secondo ordine rameosi-rameici in acqua, ma in assenza di HCl, e negli alcooli metilico ed etilico, permetterà forse di stabilire in modo completo la loro costituzione; esso formerà l'oggetto di una prossima nota.

Parma, Istituto di Chimica generale. R, Università.

Azione dell'idrossilammina libera sulla cumarina.

Nota II di L. FRANCESCONI e G CUSMANO.

(Giunta il 9 settembre 1909).

Il sig. Th. Posner pubblica nel Berichte d. deut. chem. Gesell. (N. *42*, pag. 2533) una Nota con l'identico titolo, nella quale troviamo che, oltre a reclamare la priorità di questo argomento, egli *scopre « ein grundlegender experimenteller Irrthum »* nelle espe-

rienze che noi primi facemmo sul medesimo soggetto (Gazz. chim. it., 39, I, pag. 189).

Rileviamo, in primo luogo, che noi fummo determinati a studiare l'azione dell'idrossilammina sulla cumarina, principalmente dai risultati delle nostre ricerche sulla santonina ([1]), e non ostante che Tiemann e altri l'avessero già tentata con esito negativo; d'altronde non si poteva prevedere che il Posner, il quale aveva sinora sperimentato detta azione soltanto sugli acidi e sugli eteri non saturi, intendesse di estendere il dominio delle sue ricerche anche a questo lattone.

Ma poichè i fatti da noi trovati, insieme con quelli che il Posner fa conoscere e che non ci giungono nuovi, sono esaurienti per il nostro fine precipuo, cioè per una *indagine sul comportamento comparativo delle diverse specie di lattoni di fronte alla idrossilammina*, che noi intendiamo di proseguire e ci riserviamo, non abbiamo nessuna difficoltà a lasciargli il campo libero. Rileviamo, soltanto, che il sig. Posner fa sapere ora per la prima volta, che intende anch'egli di utilizzare gli studii per risolvere la questione della isomeria degli acidi cumarinico e cumarico.

Veniamo ora al preteso nostro errore. L'A. dice: « *La diidrossilamminocumarina non esiste, ma è un miscuglio a parti eguali di triidrossilamminocumarina e di acido aminocumarico!!* »

Il Posner, di certo, non ha letto la nostra Nota, ma un sunto mal fatto; poichè altrimenti si sarebbe convinto che la diidrossilamminocomarina si forma ed è un composto definito e stabile, facile a prepararsi mettendosi nelle condizioni sperimentali da noi ben precisate; e ancora egli non ci avrebbe attribuito altri errori e inesattezze e si sarebbe avveduto che le formule che dà per dimostrate, erano state prese in considerazione anche da noi e che solo riserbavamo ad un ulteriere studio la scelta tra di esse e le altre probabili allo stato delle nostre ricerche.

Ma al fine di mettere meglio in evidenza la verità della nostra asserzione e dimostrare, inoltre, che la differenza dei risultati ottenuti dal Posner dovesi all'aver egli mutato le condizioni dell'esperienza, abbiamo ripetuto comparativamente le esperienze no-

([1]) R. Acc. Lincei, vol. XIII, S. 5, 1. sem., fasc. II e IV; Gazz. chim. ital., *38*, II, pag. 52.

stre e le sue e in questa circostanza abbiamo trovato dei nuovi fatti, pure interessanti, che parlano a nostro favore e meritano di essere riferiti.

PARTE SPERIMENTALE

Anzitutto, riassumiamo quanto dicemmo nella Nota precedente sulla preparazione e proprietà della diidrossilamminocumarina. « La cumarina reagisce facilmente a temperatura ambiente (oscillante 15° e 25°) e dopo due o tre giorni incomincia a cristallizzare il prodotto della reazione, la cui separazione si completa nel termine di cinque o sei giorni. Si raccoglie su filtro alla pompa, si lava ripetutamente con alcool metilico, si fa digerire per un giorno in etere solforico, si lava, si filtra e si secca nel vuoto. Si decompone a 129°. Ricristallizzato dall'alcool concentrato si decompone a 130°-131°.

Le analisi si fecero sul prodotto della reazione, semplicemente polverizzato, fatto digerire con acqua, raccolta sotto pressione, lavato con acqua, alcool ed etere (non cristallizzato dall'alcool come ritiene il Posner) e seccato nel vuoto su acido solforico ».

Di- e tri-idrossilamminocumarina (Esperienze comparative). — Si è preparata una soluzione di idrossilammina libera, nel modo indicato dal sig. Th. Posner, cioè sciogliendo gr. 56 di cloridrato d'idrossilammina in 320 cc. di alcool metilico, gr. 18,4 di sodio in cc. 200 di alcool metilico e mescolando le due soluzioni a caldo. Separato il cloruro di sodio, dopo aver raffreddato fortemente, si è diviso il liquido in due parti e in ognuna si sono sciolti a freddo gr. 20 di cumarina. Una delle soluzioni si è lasciata alla *temperatura ambiente* (25° in media) e l'altra si è messa *fra il ghiaccio* (come fa il Posner).

Quest'ultima, dopo circa 18 ore ha principiato a separare una sostanza bianca; l'altra ha dato un precipitato, pure bianco, solo dopo poco più di due giorni. Ambedue sono state abbandonate alle rispettive temperature ancora un paio di giorni per far completare le reazioni; poi si sono raccolti i precipitati alla pompa, lavandoli con alcool metilico. Dopo essiccamento nel vuoto, su acido solforico in luogo freddo e oscuro sono stati pesati. Quello del Posner raggiungeva i gr. 25, il nostro gr. 18. Il primo si decomponeva a 119° circa, il secondo (comparativamente) a 129°-130°. Sono stati,

poi, lavati con acqua, alcool metilico ed iu fine con etere e di nuovo tenuti nel vuoto sino a costanza di peso. Il punto di decomposizione del prodotto del Posner salì allora a 123° e del nostro a circa 131°. Le sostanze osservate al microscopio sembravano abbastanza omogenee, specialmente la nostra.

Questa dà una soluzione acquosa *neutra*, l'altra, *alcalina*. Poichè l'amino acido ha reazione anfotera, questo è il primo dei molti fatti che, oltre alla costanza del punto di fusione, parlano contro la supposizione del Posner: e invero, se il nostro composto fosse un miscuglio di tri-idrossilammminocumarina e di aminoacido, la reazione della soluzione acquosa *dovrebbe essere alcalina*. Ambedue i composti sono solubili in carbonato sodico. La diidrossilamminocumarina si scioglie a freddo in un terzo di meno di acido cloridrico diluito che non la triidrossilamminocumarina e le due soluzioni lasciate a sè si colorano separando un olio e poi cristalli di cumarina.

Le due sostanze, dopo essiccamento nel vuoto su acido solforico, sono state messe, contemporaneamente alla stufa a 100°. La sostanza descritta dal Posner subito ha cominciato ad imbrunire, mentre l'altra rimaneva inalterata. Dopo breve tempo, la prima si è mutata in un olio bruno dall'odore di fenolo: la sua decomposizione è avvenuta con violenza, poichè molta sostanza è distillata. La diidrossilamminocumarina, invece, nello spazio di due ore si è appena colorata, perdendo circa $^1/_{10}$ del suo peso.

Abbiamo fatto, *un miscuglio a parti eguali*, della tri-idrossilamminocumarina e dell'aminoacido, e si è osservato per esso il seguente comportamento.

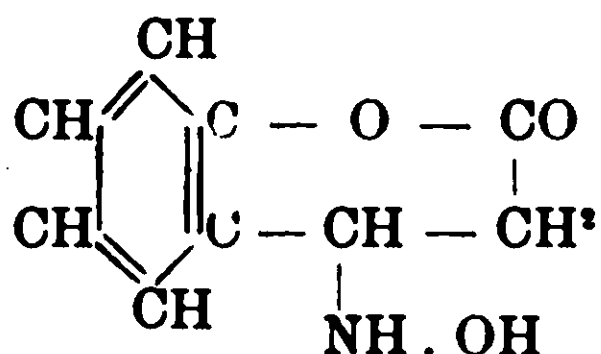
I. Riscaldato lungamente a 100° si è decomposto come all'incirca, il prodotto del Posner; riscaldato nel tubicino per punti di fusione, ha svolto gas a 123° e precisamente come quel composto (esperienza comparativa);

II. *Conferisce all'acqua reazione alcalina*;

III. La sua soluzione in acido cloridrico diluito si è ottenuta impiegando maggior quantità di reattivo che per sciogliere un egual peso di-idrossilamminocumarina. Di più tale soluzione mediante neutralizzazione con carbonato sodico *ha separato di nuovo l'amino acido*, ed è a notare che si può anche alcalinizzare, sebbene non troppo fortemente, perchè quest'ultimo è poco solubile

nel carbonato, invece, da una soluzione cloridrica fatta allo stesso modo, di diidrossilammino cumarina, non si ottiene subito nessun precipitato.

Demolizione della diidrossilamminocumarina. — Monoidrossilamminocumarina.

```
          CH
   CH//\\C — O — CO
     |    ||        |
   CH\\  //C — CH — CH²
          CH    |
               NH . OH
```

Trattando gr. 3 di diidrossilamminocumarina con cc. 10 di acido cloridrico fumante si è ottenuta, aiutando con qualche istante di riscaldamento, una soluzione limpida e incolora, la quale, però, di lì a pochi minuti ha principiato a separare un prodotto bianco in minuti aghetti. Questo, dopo alcune ore, fu raccolto sotto pressione e poi messo ad asciugare su acido solforico nel vuoto. Raggiunto il peso costante, si è accertato il suo rendimento: gr. 2,6.

Analisi:

I. Sost. gr. 0,1759; Cl gr. 0,02875

II Sost. gr. 0,3351; N cc. 19,4 a 25° e 760 mm.

Calc. per $C^9H^9O^3N . HCl$: Cl 16,44; N 6.51.

Trovato %: Cl 16,34; N 6.47.

Il prodotto verso i 140° si va colorando e si decompone del tutto a 160° circa. Abbastanza solubile nell'acqua; riduce il liquido di Fehling a freddo. Ad escludere il dubbio che esso fosse un miscuglio a parti eguali di cloridrato di monoidrossilamminocumarina e di aminoacido, se ne è trattato un poco (1 gr.) con tant'acqua da mandarne in soluzione la maggior parte: il residuo raccolto e seccato manteneva i caratteri del cloridrato descritto; se si avesse avuto da fare con quel miscuglio, il residuo avrebbe dovuto essere aminoacido, il quale se pur dà cloridrato, lo dà facilmente decomponibile con acqua.

La soluzione acquosa del cloridrato di monoidrossilamminocumarina, riscaldata si colora fortemente e tramanda odore viroso; se però si porta a secco, si può constatare che non tutto il prodotto si è decomposto.

Trattata con carbonato sodico, in quantità calcolata, separa un olio che si colora istantaneamente in bruno e con il tempo dà aghi di oumarina. Detto olio di fresco preparato, *si ridiscioglie facilmente in acido cloridrico.*

Le acque madri cloridriche della preparazione del cioridrato, le quali, a differenza della soluzione acquosa di esso, si mantennero incolore, furono portate a secco a b. m., e il residuo estratto ripetutamente con ligroina: questa asportó molta cumarina lasciando indietro del cloridrato d'idrossilammina misto a una resina bruna.

Il prodotto del Posner, trattato con acido cloridrico nelle proporzioni usate per l'altro, dà un miscuglio del cloridrato della monoidrossilamminocumarina e di cloridrato d'idrossilammina, che si possono separare aggiungendo ancora acido cloridrato concentrato, nel quale il primo è poco solubile.

Risulta, pertanto, provato all'evidenza: Che la cumarina reagisce con l'idrossilammina libera sommandone a 0° tre molecole per dare il composto del Posner fus. 123°. Alla temperatura ordinaria (20°-25°), cioè nelle condizioni nelle quali la santonina aggiunge al suo legame lattonico una molecola di idrossilammina. essa somma, invece, due molecole, per dare la nostra diidrossilamminocumarina, fus. 130°-131°. Alla temperatura di ebollizione dell'alcool metilico, o si riottiene inalterata o se il composto è già formato. si ha il prodotto di riduzione della monoidrossilammina, cioè l'acido amido-idrocumarico [1].

La tri-idrossilamminocumarina è poco stabile: a 100° si decompone profondamente: a temperatura ordinaria nel vuoto su acido solforico, si colora e si decompone. Riscaldata in soluzione alcoolica elimina subito idrossilammina e si trasforma nella diidrossilammina e quindi nell'acido amino idrocumarico.

La diidrossilamminocumarina è, invece, assai più stabile. Fonde costantemente a 130°-131°. Tenuta per *un anno* a secco a temperatura ordinaria e alla luce diffusa si mantiene incolora. A 100° non si decompone profondamente. ma probabilmente si disidrata, man-

[1] Detto acido, ripetiamo, ha il p. f. variabile con la rapidità del riscaldamento. Fonde a 208°, ma riscaldando rapidamente fonde o meglio si decompone a 212° (il Posner trova 214°). Di più, noi abbiamo ben rilevato la sua solubilità *stentata* nei carbonati, cbe parla a favore di una formola salina.

tenendosi incolora. Cristallizza inalterata per rapida soluzione e raffreddamento dall'aloool; perciò, com'era facile prevedere, è un composto ben definito e tutt'altro che un miscuglio.

Con acido cloridrico concentrato, entrambe, eliminando tutta l'idrossilammina unita al gruppo carbonilico, dànno la monoidrossilamminocumarina, la quale probabilmente è il composto oleoso che si separa dal cloridrato con gli alcali e che poi si decompone. almeno in parte, in idrossilammina e cumarina.

Come si vede, i fatti che noi annunciammo e la giustezza delle nostre equazioni sono del tutto avvalorate dalle nuove esperienze; non ci rimane, pertanto, che esprimere la nostra meraviglia e lamentare che il sig. Posner. volendo fare un lavoro di revisione e di critica, non abbia creduto necessario di leggere attentamente la nostra Nota originale.

Cagliari, Istituto di chimica generale della R. Università.

Determinazione volumetrica dell'acido selenioso mediante permanganato in soluzione alcalina [1]

Nota di L. MARINO.

(*Giunta il 19 settembre 1909*)

Vari sono stati i metodi finora suggeriti per dosare volumetricamente l'acido selenioso, ma essi per quanto fondati su reazioni le più disparate, pur nondimeno non conducono in ogni caso a risultati soddisfacenti, essendo collegati alle condizioni dell'esperienza entro limiti troppo ristretti. Se si dosa ad es: l'acido selenioso con permanganato di potassio $^{N}/_{10}$ in soluzione acida [2] si ottengono valori esatti solo quando la quantità di acido solforico non supera il 5 % del volume del liquido e quando la quantità di anidride seleniosa non sia superiore a 0,2 gr. Una delle cause più forti è da riscontrarsi nella difficoltà di osservare la fine della reazione. Ed è chiaro perciò come questo metodo possa dare dei risultati oscillanti quando non si conosce approssimativamente il contenuto in acido selenioso.

(1) Comunicazione fatta al VII Congresso di Chimica applicata, Londra
(2) Gooch e Clemons, Zeitschr. f. anorg. Chem., IX, 360.

Il metodo proposto da Gooch e Peirce [1] di dosare l'acido selenioso iodometricamente, titolando con soluzioni normali di iodio l'acido arsenioso che si ottiene dall'acido arsenico quando l'acido selenioso agisce da riducente su quantità note di ioduro di potassio, in presenza di arseniato di potassio ed acido solforico, da in realtà dei buoni risultati se si tratta di soluzione acquose di acido selenioso, ma nella maggior parte dei casi, in presenza di altri sali, riesce in pratica assai complicato e di non facile applicazione.

Norris e Fay [2] trattano la soluzione di anidride seleniosa con acqua ghiaccia ed eccesso di tiosolfato $^{N}/_{10}$, per rititolare poi con iodio l'eccesso di tiosolfato. Norton [3] che ha controllato questo metodo, lo ritiene sicuro quando si tien conto: 1.° dell'influenza dell'acido cloridrico, 2.° dell'influsso del tempo, per l'azione del tiosolfato sullo iodio in presenza di acido cloridrico, per cui la titolazione dev'essere fatta rapidamente in presenza di questo 3.° dell'influsso della temperatura. Dalle sue esperienze risulta anche che l'eccesso di tiosolfato dev'essere contenuto entro certi limiti.

È evidente come tutto ciò tolga molto valore alla praticità del metodo giacchè bisognerebbe per sicurezza analitica fare prima una determinazione approssimata.

Si può dosare [4] l'acido selenioso in soluzione acida con ioduro di potassio e rititolare lo iodio che si libera con tiosolfato. Ma Gooch e Reinold [5] han dimostrato che questo metodo è incerto giacchè la riduzione a freddo ed in presenza dello iodio separato non è completa. Anche applicando l'osservazione di Gooch e Peirce che il selenio precipita quantitativamente se si tratta con ioduro di potassio in eccesso ed acido cloridrico, Norton ha potuto constatare che il metodo di Muthmann migliora, ma che nondimeno il selenio rosso impedisce di stabilire la fine della reazione, riuscendo per di più assai meno certo quando le quantità di acido selenioso sono piccole.

Occupandomi dello studio di alcuni seleniti, mi son trovato nella necessità di ricercare un metodo più pratico, il quale valga

(1) Gooch e Peirce, Zeitschr. f. anorg. Chem., XI, 249.
(2) Norris e Fay, Zeitschr. f. anorg. Chem., XV, 375.
(3) Norton, Zeitschr, f. anorg. Chem., XX, 221.
(4) Muthmann und Schäfer. Ber. deutsch. chem. Ges., *26*, 1008.
(5) Gooch und Reynolds, Zeitschr, f. anorg. Chem., *10*, 248.

a rendere indipendente la determinazione dell'acido selenioso dalle condizioni dell'esperienza quali concentrazione. temperatura, acidità. Un tal risultato è praticamente raggiunto quando si impieghi una soluzione titolata alcalina di permanganato.

La ragione per la quale non si può impiegare il permanganato in soluzione acida è da ricercarsi nella comparsa di un precipitato bruno che impedisce di osservare la fine della reazione. A seconda del rapporto fra acido solforico ed acido selenioso esso è formato da piccole quantità di biossido di manganese e da un selenito di manganese insolubile in acido solforico e che ha la composizione $MnSe_2O_6$. Un tal composto non si forma invece in presenza di alcali, ciò che rende la determinazione volumetrica dell'acido selenioso indipendente dalla concentrazione e dalle altre variabili condizioni di esperienza.

Se si rende alcalina con soda caustica una soluzione di acido selenioso e vi si aggiunge allora permanganato si osserva da principio una colorazione verde ovvero giallo rossa per piccolissimo eccesso di alcali e poi si separa del biossido idrato di manganese.

L'ossidazione si compie a seconda dell'equazione seguente:

$$2\ KMnO_4 + 3\ SeO_2 = K_2O + 2\ MnO_2 + 3\ SeO_3$$

difatti per 20 cc. di una soluzione all'1 $^0/_0$ di SeO_2 si consumano di $KMnO_4$ N $^1/_5$ cc. 18,06. mentre secondo lo schema dato si richiederebbero 18.12 cc.

Per la esecuzione dell'analisi occorrono le seguenti soluzioni:

1. Una soluzione alcalina di permanganato N $^1/_5$ ottenuta nel seguente modo: (¹) si sciolgono gr. 6 di permanganato in circa 800 cc. di acqua, vi si aggiungono 40 gr. di K_2CO_3 e gr. 0.4 di KOH e poi si porta a volume di 1000 cc.. Il titolo esatto della soluzione vien corretto mediante acido ossalico N $^1/_5$.

2. Soluzione di acido ossalico N $^1/_5$ — Si sciolgono in acqua gr. 12,6 di acido ossalico cristallizzato ($C_2O_4H_2 + 2\ H_2O$) e poi si

(¹) V. Giorgis, Gazz. chim. ital., XXIII, I, 280. Una soluzione di permanganato, così preparata se, lasciata a se qualche giorno prima della titolazione, si filtra su amianto lavato in modo de eliminare le piccole quantità di biossido l'ordinario residuo insolubile del permanganato, si mantiene assai bene. Dopo tre mesi dalla data della prima titolazione non ho osservato alcuna variazione.

aggiungono gr. 36 di acido solforico che si diluisce prima con il triplo volume di acqua. Questa quantità di acido solforico è più che sufficiente per neutralizzare tutto l'alcali contenuto nella soluzione di permanganato. Si porta allora al volume di un litro e si controlla direttamente il titolo del permanganato.

Per esaminare l'esattezza del metodo si ossidavano quantità pesate di anidride seleniosa. Data la tendenza di questa ad assorbire acqua per ogni singola esperienza, essa veniva mescolata con un po' di biossido di manganese puro e ben secco e poi fatta risublimare lentamente in un largo tubo in modo da avere cristalli piuttosto grandi. Quando l'apparecchio di sublimaziane si era raffreddato a circa 110-120° con una larga spatola di platino si toglievano rapidamente alcuni cristalli, i quali chiusi in un pesafiltri eran lasciati in essiccatore fino a raffreddamento completo, e poi pesati. Così operando i cristalli mantengono la loro lucentezza e non assorbono tanto facilmente acqua.

Ecco come praticamente si eseguiva la determinazione:

Alla soluzione acquosa dell'anidride seleniosa si aggiungeva qualche goccia di soda diluita in modo da avere reazione alcalina. Si lascia sgocciolare allora nel liquido tenuto in agitazione il permanganato fino ad avere un liquido intensamente colorato in giallo rosso. Per facilitare la separazione del biossido di manganese e per avere un indizio sicuro dell'eccesso di permanganato si porta il liquido alcalino contenente un certo numero di cc. di permanganato all'ebollizione e si continua ad aggiungere permanganato finchè per questa temperatura si ha una colorazione fortemente violetta per 4 o 5 minuti. Dopo aver lasciato un po' raffreddare la soluzione, acidificavo con acido solforico diluito (1 : 3 in volume) in modo da sciogliere tutto il biossido formatosi. Nella soluzione scaldata a 80-90° si dosa di nuovo l'eccesso di acido ossalico con permanganato. La differenza dei cc. da evidentemente il numero di cc. di permanganato consumato.

Si ebbero, così operando i seguenti valori:

TABELLA I.

Determinazione di acido selenioso in soluzione acquosa

$KMnO_4$ N 1/5 cc.	$H_2C_2O_4$ N 1/5 cc.	$KMnO_4$ consumata	SeO_2 impiegata gr.	SeO_2 trovata gr.	Differenza
55,60	32,59	23.01	0,2555	0,2558	+ 0,0003
50.00	29,31	20.69	0,2301	0,2300	— 0.0001
60,00	35.76	24.24	0,2696	0,2695	— 0,0001
40,50	27,90	12.6	0.1403	0,1400	— 0.0003
60.30	32,95	27.35	0,3039	0,3042	— 0,0003
56,10	30.11	25,99	0,2891	0,2890	— 0,0001

Che la concentrazione dell'acido selenioso non ha influenza si può dedurre da alcune delle numerose esperienze riportate nella seguente.

TABELLA II

$KMnO_4$ N 1/5 cc.	$H_2C_2O_4$ N 1/5 cc.	$KMnO_4$ consumata	SeO_2 impiegata gr.	SeO_2 trovata gr.	Differenza
87.53	57,00	30.53	0.3400	0,3395	— 0,0005
90.00	45,02	44,98	0,4996	0,5001	+ 0,0005
163,20	107,00	56,20	0.6257	0,6250	— 0,0007
160,50	87,06	73,44	0,8170	0.8166	— 0,0003
190,80	160,16	89,84	0.9974	0.9990	+ 0,0016

Una seconda serie di esperienze è stata eseguita su una soluzione di acido selenioso (1) presentandosi spesso l'occasione di dover misurare alla buretta un certo numero di cc. di liquido contenente acido selenioso. Si ebbero i seguenti valori:

(1) Al Cand. chem. V. Menabuoni che ha avuto la compiacenza di eseguire questa serie di determinazioni, porgo qui i miei più vivi ringraziamenti.

TABELLA III.

Sol. di H_2SeO_3 cc.	$KMnO_4$ N $^1/_5$ cc.	$H_2C_2O_4$ N $^1/_5$ cc.	$KMnO_4$ N $^1/_5$ consum.	SeO_2 trovata per pesata	SeO_2 trovata volumetric.	Differenza
10	39	30	9,0	0,1003	0,1001	— 0,0002
10	34	25	9,0	0,1003	0.1001	— 0.0002
10	34	25	9,0	0,1003	0.1001	— 0.0002
20	48	30	18,0	0.2006	0,2002	— 0.0004
40	86	50	36.0	0,4013	0.4003	— 0,0010
60	108.8	55	53,8	0,5979	0.5982	+ 0.0003

Dunque anche in questo caso i valori ottenuti sono assai concordanti fra loro.

Riguardo all'applicabilità del metodo bisogna ricordare che mentre i fosfati, borati, silicati, non hanno alcuna influenza, si ottengono valori un po' troppo deboli (fino ad 1 $^0/_0$) ove sian presenti cloruri a causa della facile volatilizzazione del cloruro di selenio. Nel caso della presenza dei nitrati è bene farne l'eliminazione in presenza di una sostanza che impedisca la volatizzazione di SeO_2 col vapor d'acqua. A questo scopo serve molto bene il solfato di zinco.

Ecco come si opera in questo caso. La soluzione contenente selenio e nitrati si concentra prima in una capsula di porcellana a piccolo volume in presenza di tanto alcale quanto basta per avere reazione alcalina. Allora al liquido freddo si aggiunge un piccolo eccesso di soluzione concentrata di solfato di zinco e. si svapora a bagno maria. Si riprende con acqua ed acido solforico diluito (1 : 3) e si svapora a secco, ripetendo anche questo trattamento. Da ultimo si riprende il residuo con acqua, la soluzione si fa passare iu una bevuta del contenuto di circa 400-450 cc. e, dopo neutralizzata con soda esente da cloruro. si versa permanganato e si completa l'operazione come sopra fu detto.

Si ebbero così i seguenti valori:

TABELLA IV.

Determinazione di acido selenioso con permanganato alcalino in presenza di nitrati (gr. 1)

$KMnO_4$ N 1/5 1 cc. = 0,001632 di ossigeno	$H_2C_2O_4$ N 1/5 cc.	$KMnO_4$ N 1/5 consumata	SeO_2 pesata	SeO_2 travata	Differenza
63,1	33,4	29,70	0.3373	0,3368	— 0,0005
61,9	29,5	32,40	0,3669	0,3673	+ 0,0004
56,0	26,15	29,85	0,3387	0,3384	— 0,0003

Il metodo può applicarsi con vantaggio anche nel caso di seleniti insolubili. I solfati e seleniati insolubili che si possono formare non turbano affatto l'esattezza della determinazione. In tal oaso si pesa il selenito in un tubo che vien ripesato dopo aver fatto cadere la sostanza nella bevuta in cui si fa la titolazione: si aggiungono alcuni co. di soda al 15 %, si scalda all'ebollizione e poi si aggiunge permanganato operando come sopra fu detto. Solamente se si forma un precipitato insolubile, ad es. solfato di bario o di piombo, allora per evitare la filtrazione bisogna aggiungere un eccesso un po' più forte di acido ossalico ed insistere coll'ebollizione giacchè il biossido resta talora meccanicamente da essi trattenuto.

Firenze, Laboratorio di chimica generale del R. Istituto di studi superiori, giugno 1909.

Direttore responsabile Prof. **Emanuele Paternò**

Tipografia Italia — Via Ripetta, 39.

Impiego del minerale di zolfo per la preparazione dell'acido solforico.

Nota II di GIUSEPPE ODDO.

(Giunta il 15 settembre 1909).

Ricchezza del minerale di zolfo.

Or sono quasi due anni ([1]) mostrai sperimentalmente, ed in misura industriale, che il minerale di zolfo di Sicilia si presta bene alla preparazione dell'acido solforico e presenta notevoli vantaggi sull'impiego analogo delle piriti di ferro, per cui lo zolfo utile che contiene si potrebbe vendere anche a prezzo alquanto più elevato di quello delle piriti stesse.

Mostrai inoltre come per l'esercente di una miniera potrebbe riuscire ugualmente remunerativo vendere il minerale nativo o la quantità di zolfo che può fornire alla fusione; e basterebbe conquistare circa la quarta parte dell'importante mercato mondiale dell'acido solforico, tenuto per ora quasi esclusivamente dalle piriti, per vincere l'attuale grave crisi solfifera ed avviare la Sicilia e la Nazione tutta verso un prospero e grande avvenire.

A quelle prime indagini ne ho fatto seguire altre non poche, di natura diversa, dirette a dimostrare, pure sperimentalmente, ciò che prima aveva avuto tempo soltanto di calcolare; e vari apparecchi e processi tecnici nuovi ho potuto immaginare per rendere sin dal principio razionale e sempre più remunerativa la nuova industria. Tutto ho voluto poi completare con una visita ai più importanti centri minerari e porti di Sicilia, per conoscere da vicino lo stato attuale della crisi, della produzione solfifera, dei trasporti, ecc.

Esporrò in questa e nelle due memorie successive il nuovo contributo di fatti raccolti, con la speranza che non si indugerà più oltre nell'attuazione pratica della mia proposta ([2]).

([1]) Bollettino Ufficiale del Ministro d'Agricoltura del 1907, e questa Gazzetta (1908), I, p. 430.

([2]) Nel fascicolo del 10 luglio u. s. del periodico « Cosmos » p. 48. in un importante articolo sull' « industria dello zolfo in Sicilia » G. de Heller dice: « .... cette industrie semble vouloir revivre et peut-ètre même revarra-t-elle

I.

Analisi di alcuni campioni di minerale della Sicilia e del Continente italiano.

Era opinione comune in Sicilia che il tenore medio di zolfo nel minerale delle diverse miniere fosse del 25 %, ed in poche arrivi o superi il 30 %. Questa credenza era fondata non su dati sperimentali d'analisi, di cui non ne ho trovato alcuno in letteratura e nelle tradizioni locali; bensì sull'usanza d'aggiungere alla resa la metà per averne il tenore (1).

Non poca incredulità incontrarono quindi nel ceto minerario i risultati del calcolo da me eseguito nella precedente memoria (p. 458), i quali lasciavano prevedere che gran parte del minerale solfifero di Sicilia dovesse avere il titolo di zolfo delle piriti, cioè dal 50 % circa in giù, e perciò era direttamente commerciabile in concorrenza di esse. Questa incredulità fece sì che alla comparsa della mia pubblicazione nessuna iniziativa venne presa nè dalla Amministrazione del Consorzio solfifero, nè dai singoli esercenti per dimostrare se era vero o no quanto io indicava per lo meno come oltremodo probabile, malgrado presentasse interesse decisivo per la soluzione della crisi.

Dopo diverse perdite di tempo mi decisi nei primi di maggio dell'anno scorso a richiedere dei campioni di minerale di zolfo a tutti i direttori e proprietari delle miniere che si trovano annoverate come produttive nei due volumi del 1905 e 1906 (2) della Rivista del Servizio Minerario », con la preghiera di spedirmi « i tipi principali di minerale proprio, diversi per contenuto di zolfo e varietà di ganga, e lo sterro che forniscono, indicandomi la produzione annua di ciascuno, e tutte le notizie statistiche, carte topografiche ecc., che avessero potuto facilitare il mio compito ».

ancore des jours prospères, car le Dr. Giuseppe Oddo, professeur à l'Université de Pavie, a fait des essais pour demontrer la possibilité de preparer l'acide sulfurique en substituant aux pyrites le minerai de soufre lui-même, essais qui ont pleinement réussi. C'est donc là un debouché nouveau qui permettra à l'industrie soufrière en général et à celle de Sicile en particulier de prendre un nouvel essor qui ramenera la prospérité d'antant..

Cette crise l'a mise un istant au premier rang de l'actualité. Elle a suscité de grands efforts pour remedier au mal.

(1) Baldacci, Descrizione geologica di Sicilia, Tipografia Nazionale 1886, p. 272-273.

(2) Pag. XXXV-CXL (1905) e CXL CXLVI (1906).

Affidando a questo modo il lavoro di campionatura in miniera ai singoli direttori di esse, e riservando per me in laboratorio quello non lieve d'analisi, cercai di raccogliere, coi mezzi personali di cui poteva disporre, un primo largo contributo sperimentale per la soluzione dell'arduo problema.

I campioni pervenutimi dalla Sicilia non furono invero numerosi: nove in tutto! Provenivano però da centri minerari molto importanti, distribuiti su tutta quanta la plaga solfifera, e potevano rappresentarne quindi abbastanza bene l'insieme. Ne ricevetti inoltre uno dal Napoletano, uno dalla Toscana, e quattro dalle Marche e Romagna. A tutti i signori direttori di miniere, che mi usarono la gentilezza di rispondermi, i miei sentiti ringraziamenti.

La campionatura, salvo qualche eccezione che vedremo, non venne eseguita in miniera in modo razionale: per lo più mi fu spedito un miscuglio di pezzi diversi per contenuto di zolfo e varietà di ganga, messi assieme a caso; e le notizie sulla produzione, la resa ecc. furono o scarse ed insufficienti, ovvero mancanti del tutto.

Per utilizzare tuttavia al nostro scopo tutto questo materiale, nel prelevare i campioni per l'analisi seguii costantemente queste due norme:

1. Se il campione ricevuto, a dichiarazione del direttore della miniera, rappresentava quello medio della produzione, per tenore e varietà di ganga, lo lasciava unico.

2. Se invece era un miscuglio raccogliticcio di pezzi diversi li separava a tenore ricco, medio e povero; e talvolta anche a ganga calcarea, marnosa, gessosa, argillosa, *giudicando subito a vista d'occhio*, come potrebbe farsi in grande in miniera su tutta la produzione da qualunque operaio ed in breve tempo.

In un caso e nell'altro, per evitare ogni preoccupazione nel prelevare il campione definitivo per l'analisi, divideva ciascuna di queste frazioni, o campione unico, in quattro o cinque parti uguali, facendo in modo che contenessero tutte una quantità visibilmente uguale di zolfo, e ne estraeva a sorte una. Il campione così formato veniva polverizzato in mortaio di ferro, e vi si determinava lo zolfo estraendolo con CS_2 in apparecchio Soxhlet. Il residuo si disseccava a 100-105^0 e vi si determinava CO_2 per spostamento con acido

solforico, che si calcolava poi come $CaCO_3$; ed H_2SO_4 per precipitazione, dopo ebollizione di circa un'ora con soluzione di carbonato sodico al 10 % e separazione dell'acido silicico che precipitava acidificando; e si calcolava poi come $CaSO_4 2H_2O$. Per differenza si aveva così anche l'argilla con tutto il resto del materiale non dosato.

Lo zolfo estratto da tutti i campioni di Sicilia si presentò sempre di colorito giallo citrino, ben cristallizzato e puro, malgrado nell'ebollizione del residuo con carbonato sodico, o nel trattamento con HCl, si sviluppasse talvolta un debole odore di petrolio; quello del Continente invece giallo, più o meno scuro, per quantità variabile di bitume, che era poco in quello di Avellino e di Toscana, alquanto di più per le Marche e la Romagna; ma sempre in generale in piccola quantità. La determinazione esatta di questo ho dovuto rimandarla ad uno studio speciale, che verrà pubblicato prossimamente; perchè i metodi d'analisi descritti finora, non conducono a valori concordanti, compreso quello di ossidazione in tubi chiusi per mezzo d'acido nitrico (metodo di Carius). a causa dell'azione che esercita l'acido solforico che si forma sulle pareti del tubo di vetro, che bisognerà evitare, come sarà mostrato a suo tempo.

Assieme ai risultati d'analisi riporterò le notizie che mi fornirono per lettera i direttori delle miniere sui prodotti inviatimi, e l'indicazione delle norme da me seguite per la campionatura, affinchè ciascun lettore possa avere gli elementi per un giudizio obbiettivo personale su tutti i fatti.

Nell'esecuzione delle numerose analisi sono stato con molta assiduità e zelo aiutato dall'egregio giovane G. Anelli, allora laureando; ed in alcune determinazioni di CO_2 ed H_2SO_4 dai miei due bravi assistenti dott. B. Oddo e M. Cesaris. A tutti i miei ringraziamenti.

A — Minerale di Sicilia.

Miniera S. Giovannello Pintacuda — Accia.

(C. Casteltermini. P. Girgenti; A. Société générale des Soufres. E. Binetti, Palermo) [1].

L'ing. E. Molinari, che la dirige, mi spedì quattro pacchi postali di minerale, comunicandomi soltanto che contenevano « n. 48

[1] Abbreviazioni: C. = Comune; P. = Provincia; A. = Amministrazione.

campioni di minerale di zolfo, che rappresentano tutti i tipi di cui si dispone in miniera, e n. 2 campioni di sterro i quali rappresentano la media del minerale minuto passato da una griglia con barre distanti mm. 20 ». Nessuna notizia sulla produzione e la resa.

Sono pezzi di minerale messi alla rinfusa, della grossezza da un uovo di gallina a quasi il doppio. Li ho divisi nelle seguenti frazioni:

1.ª Zolfo nativo, detto in Sicilia « talamone ». Grossi ottaedri, d'un bel colorito giallo citrino, addossati l'uno all'altro, o separati tra loro come da una sottile trabecola a grandi maglie di minutissimi e bei cristalli di carbonato di calcio, così sottile talvolta, che si arriva a constatare soltanto con l'aiuto dell'acido cloridrico. dall'effervescenza. Pochi pezzi, anch'essi quasi esclusivamente di zolfo, hanno colorito verde bottiglia; ma trattandoli con CS_2 lo zolfo si discioglie e cristallizza di colorito perfettamente giallo citrino anche se si distilla il solvente; e resta piccolissima quantità di materiale inorganico, contenente calcare e molto ferro.

2.ª Minerale ricco. È a ganga prevalentemente calcarea, bianca e grigia, in qualche pezzo dura saccaroide; più spesso invece friabile, come farinacea, per la presenza di gesso. Lo zolfo vi è abbondantemente intercalato in modo irregolare. In qualche pezzo ha il colorito verde descritto sopra, che si comunica anche alla ganga. Talvolta riempie di suoi cristallini bei geodi tapezzati da cristallini di carbonato di calcio.

3.ª Minerale povero. Struttura e ganga come il precedente.

4.ª A ganga calcarea gessosa. Il gesso si trova in bei cristalli tabulari, trasparenti, attaccati al calcare, che è la parte del campione nella quale si riscontra lo zolfo.

5.ª A ganga argillosa. È di color grigio e si spappola sotto un getto d'acqua.

I due campioni di sterro avevano aspetto uniforme. Risultavano cioè di cristallini e frantumi di zolfo mescolati con pezzettini e molta polvere di ganga bianca o grigia.

Ecco i risultati delle analisi $^0/_0$ di minerale, ed il peso di ciascuna parte:

Frazione	Solfo	$CaCO_3$	$CaSO_4 2H_2O$	Argilla ecc.	Peso in Kg.
1ª	98 a 100	—	—	—	0,90
2ª	44,64	47,71	2,28	5,37	5,70
3ª	20,34	57,79	13,56	8,21	8,00
4ª	16,73	46,05	35,93	1,29	1,40
5ª	29,37	25,72	0,95	43,96	0.25
Sterro 1°	37,44	42,34	13,09	7,13	—
» 2°	36,98	38,00	13.21	11,81	—

Una ricca frazione è quindi solfo quasi puro, e più della metà dell'invio conteneva 44,64 °/₀ di zolfo, cioè era del tenore delle migliori piriti.

Darò più avanti le notizie raccolte nella visita fatta a questa interessante miniera e le fotografie di alcuni di questi campioni di minerale.

Miniera Fratepaolo.

(C. Casteltermini; P. Girgenti: A. cav. Francesco Panzera, Palermo).

Ricevei un pacco postale di questo minerale dall'ing. Montesanti, senza alcuna notizia sulla produzione ed i rendimenti. Anche in questo caso ho creduto bene separare i vari pezzi secondo il contenuto evidentemente diverso di zolfo: ne risultarono quattro frazioni di circa $^1/_2$ kg. ciascuna: ricche le prime due, e molto la prima, con grande quantità di zolfo ben cristallizzato giallo, intercalato ed infiltrato in una ganga bianca e grigia, come nel minerale precedente, e con bei geodi; povere le ultime, e di questa la terza frazione a ganga porosa, bianca, friabile; e la quarta a ganga marnosa grigia. Per cento di minerale:

Frazione	Solfo	$CaCO_3$	$CaSO_4 2H_2O$	Argilla ecc.
1ª	71,55	17,35	5.70	5,40
2ª	44.12	40,80	4,09	10,99
3ª	14.78	72,13	6.52	6,57
4ª	3,80	73,38	1.10	21,82

Per la nuova industria in questa miniera basterebbe pertanto togliere i pezzi di minerale, evidentemente quasi sterili, che cor-

rispondono alla frazione 4ª affinchè tatto il resto della produzione (tre quarti secondo il campione ricevuto) rimanesse del titolo medio 43,84 °/₀ di zolfo, che si riscontra nelle piriti.

Miniera Tallarita.

(C. Riesi; P. Caltanissetta; A. Società mineraria italiana ing. G. Luzzatti, Caltanissetta).

Mi pervennero soltanto due pacchi di minerale. In uno, dentro astuccio di legno, era l'indicazione « Miniera Tallarita. Minerale che viene trattato cogli apparecchi di fusione a vapore ». E nell'altro « Miniera Tallarita. Minerale che viene trattato a mezzo dei calcaroni e forni Gill ». Nessuna notizia sulla produzione ed i rendimenti. Contenevano ciascuna molti pezzi di minerale della grossezza di circa un pugno, a ganga quasi esclusivamente calcarea, bianco grigia, saccaroide. Lo zolfo è abbondantissimo nei pezzi del primo pacco, evidentemente meno in quelli del secondo; ma sempre in bei e grossi cristalli giallo citrini. In qualche pezzo del primo pacco lo strato di zolfo è più spesso di quello del calcare. Analizzai i campioni come mi furono spediti. Per cento:

		Solfo	$CaCO_3$	$CaSO_4 2H_2O$	Argilla ecc.
1° campione	(a vapore)	58,42	36,41	0,07	5,10
2° »	(coi calcar.)	34,07	54,01	0,11	11,72

La parte che viene fusa a vapore ha quindi una percentuale di zolfo di gran lunga superiore a quella delle piriti, e la media per quantità uguale con la seconda è 46,25 °/₀.

Darò più avanti estese notizie su questa interessante miniera, raccolte nella visita che vi ho fatto.

Miniera Trabia.

(C. Sommatino; P. Caltanissetta; A. come nella miniera precedente).

L'ing. G. Luzzatti, nello spedirmi i tre campioni di minerale che ho analizzato, mi comunicò di ciascuno le seguenti notizie:

« 1° campione. Solfo trattato negli apparecchi a vapore, con una resa media del 25 °/₀.

2° campione. Solfo trattato nei calcaroni e forni, sezione Grande, con una resa media del 18 °/₀.

3° campione. Solfo trattato nei calcaroni, sezione Sofia, con una resa media del 15 % ».

I tre campioni erano in tre pacchi postali distinti, che portavano le medesime indicazioni; e in pezzi della grossezza di circa un uovo. I primi due hanno l'aspetto del minerale corrispondente della miniera Tallarita, però la ganga calcarea è più spesso grigia. Il terzo contiene notevole quantità di gesso cristallizzato. Per cento:

	Solfo	$CaCO_3$	$CaSO_4.2H_2O$	Argilla ecc.
1° campione (a vapore)	41,30	49.50	0,20	9,00
2° » (calc. e forni)	33,39	57,43	0,11	9,07
3° » »	38,96	32,07	10,01	18,96

La parte che viene oggi fusa a vapore si potrebbe mettere senz'altro in commercio per la preparazione dell'acido solforico, perchè ha quasi il titolo di zolfo delle piriti.

Mettendo in relazione i risultati di queste analisi con la resa alla fusione che mi è stata comunicata, risulta che le perdite nell'estrazione dello zolfo superano sempre, e talvolta di molto, il terzo presunto finora: sono cioè del 39,76 % con gli apparecchi a vapore, per quanto più costoso degli altri ne sia l'esercizio; del 46,1 % coi calcaroni; e s'avvicinano ai due terzi, cioè 61,49 % — incredibile a dirsi — col materiale ricco di gesso, per le note due cause di maggiore perdita, cioè disidratazione di esso e riduzione. Per produzione uguale delle tre parti la perdita media è del 49,10 % circa, cioè della metà.

È evidente pertanto che, dopo gli sterri, il minerale ricco di gesso, è il materiale che più conviene destinare alla preparazione dell'acido solforico, nella quale quelle perdite vengono utilizzate.

Più avanti darò le notizie raccolte nella visita fatta a questa, che è tra le più interessanti miniere di Sicilia.

Miniera Deliella.

(C. Canicattì; P. Caltanissetta: A. dott. Vassallo).

Il direttore sig. O. Napoli mi comunicò quanto segue: « La miniera Deliella-Vassallo è costituita da uno strato solfifero la cui potenza va da un minimo di due ad un massimo di otto metri. Lo strato non ha una potenza costante, ma è a rosario. Il minerale solfifero è a ganga calcareo-silicea, e spesso dove lo strato

subisce dei restringimenti il minerale perde lo stato cristallino ed assume quello amorfo comunemente detto solfo saponaceo; ed in tal caso la ganga del medesimo è tufacea. Data la natura delia ganga, il minerale estirpato si ottiene in blocchi più o meno grossi; e la produzione dello sterro rappresenta un sesto del minerale ottenuto in tocchi e tocchetti. La resa media del minerale è di kg. 150 per metro cubo trattato per fusione con sistema Gill a quattro celle; e la quantità del metalloide che si ottiene, quando le condizioni del mercato sono normali, può qualificarsi 2 C. L. f. m.

La profondità attuale della miniera rispetto al pozzo di estrazione ed all'ultimo livello è di m. 194.

La miniera è stata esplorata ai due estremi est ed ovest della concessione, talchè quando i due estremi si congiungeranno la miniera Deliella costituirà un campo minerario di m. 350 di lunghezza, mentre attualmente esso è di m. 100 circa all'estremo est e m. 40 all'estremo ovest.

Le condizioni di viabilità della miniera al più prossimo scalo (Canicattì) sono ottime, essendovi strade rotabili ».

I campioni che mi sono pervenuti sono tre. Il primo portava l'indicazione « Minerale nel punto di restringimento dello strato ». La ganga è tufacea e lo zolfo vi è imprigionato in grossi pezzi compatti, amorfi, d'aspetto cereo (solfo saponaceo) proprio dello zolfo che fuso si rapprende senza cristallizzare.

Il secondo dice « attaccato al calcare ». Il calcare è grigio e duro e costituisce strati più spessi di quelli dello zolfo, il quale è tutto cristallizzato.

Ed il terzo « attaccato al gesso ». È a ganga prevalentemente calcareo-argillosa. Lo zolfo vi è in parte bene cristallizzato in corrispondenza dei piani di sfaldatura, in parte invece saponaceo, anche a piccola distanza dall'altro, dove la ganga è compatta, in piccoli noduli, circondati da un alone di colorito diverso da quello del resto della ganga stessa.

Il campione di sterro risulta da abbondanti detriti cristallini di zolfo mescolati a quelli di ganga prevalentemente calcarea. Per cento:

	Solfo	$CaCO_3$	$CaSO_4.2H_2O$	Argilla ecc.
1° campione	71,33	19,26	0,74	8,67
2° »	45,67	33,70	0.28	20,35
3° »	11,86	64,10	0,04	24,00
Sterro	48,45	21,14	22,61	7,80

La media per parti uguali di ciascun campione è 44,33. Ignoriamo però quale sia la produzione di ciascuno.

Miniera Orto del Signore.

(C. Montedoro; P. Caltanissetta; A. Castellucci e Spitali, Licata).

Il direttore sig. Vitali mi scrisse: « I campioni spediti rappresentano i tipi principali di minerale che si producono in questa miniera. Il primo tipo di sterro contiene sino all'85 % di zolfo, gli altri due, sebbene di minerale meno ricco, contengono una forte percentuale in zolfo.

I pezzi grossi dimostrano anche le varie qualità esistenti. Tutti i tipi sono a ganga gessosa e friabili.

Del primo tipo di questa miniera se ne potrebbe dare fino a mo. 4000 annui; degli altri fino a dieci volte il primo.

In questa miniera si riscontrano i più ricchi tipi di minerale solfifero ».

I diversi pezzi di minerale sono a ganga calcarea bianca e grigia alternativamente, friabile, intercalata di molto zolfo cristallizzato, irregolarmente disposto.

Non riesce facile distinguere con un rapido sguardo pezzi più o meno ricchi, perchè lo sono quasi tutti egualmente; e perciò ho preferito farne un solo campione di analisi, con le solite norme.

Dei tre campioni di sterro il primo sembra quasi esclusivamente detrito di zolfo, con qualche impurezza. Negli altri due invece predomina il detrito di ganga, di colorito grigio friabile. Per cento:

	Solfo	$CaCO_3$	$CaSO_4.2H_2O$	Argilla ecc.
Minerale in pezzi	64,22	26,63	0,64	8,51
1° sterro	91,91	—	—	—
2° »	43,04	30,90	—	—
8° »	26,56	41,94	—	—

La media per quantità uguale dei quattro campioni è solfo 56,43 %!

Miniera Caliato.

(C. Castrogiovanni; P. Caltanissetta; A. Filippo Sinapoli, Catania).

Il direttore sig. F. Di Bella mi spedì tre sacchetti di minerale, di cui uno pieno di sterro; ma nessuna notizia. I due campioni di minerale in pezzi variano per evidente diverso contenuto di zolfo, che è sempre intercalato irregolarmente in una ganga marnosa, molto grigia azzurrognola, che perciò sambra contenga più argilla di quella che si riscontra poi realmente. Lo stesso colorito presenta lo sterro. Ne prelevai da ciascun sacco il campione per l'analisi con le solite norme. Per cento:

	Solfo	$CaCO_3$	$CaSO_4.2H_2O$	Argilla ecc.
1° campione	37,55	42,24	0,62	19,59
2° »	21,83	58,96	0,58	18.63
Sterro	39,78	28,24	7,44	24,54

Miniera Giumentaro.

(C. Castrogiovanni; P. Caltanissetta; A. ing. L. Scalia, Palermo).

Il direttore sig. F. Speciale m'inviò, in tre pacchi postali distinti, tre campioni di minerale « presi da vari strati della miniera, ma dei quali non si fa distinzione in miniera, e si ha una resa media del 15,33 % ».

Il primo campione è evidentemente più ricco di zolfo ben cristallizzato, intercalato ora irregolarmente, ora a strati alterni col calcare molto più spesso, compatto, bianco-grigiastro. Il secondo, evidentemente meno ricco, è a ganga marnosa, più grigia che nel campione precedente. Il terzo è a ganga d'aspetto argilloso, grigia leggermente azzurrognola, talvolta a scaglie, che si spappola bene sotto acqua; ma l'analisi mostra pure per questo che contiene meno argilla di quanto a priori si possa immaginare. E' minerale molto povero. Contiene poco zolfo, disseminato in cristallini nelle spaccature della ganga. Per cento:

	Solfo	$CaCO_3$	$CaSO_4.2H_2O$	Argilla ecc
1° campione	34.81	44,31	2,72	18,26
2° »	24.73	52,92	1.43	20,92
3° »	9,32	65.07	3,92	21,69

Miniera Bambinello e Vodi-Comune.

(C. Assoro; P. Catania; A. Société générale des Soufres. Frat. Binetti, Palermo).

Il direttore, sig. F. Ferro. mi scrisse che i campioni di minerale solfifero e di sterri inviatimi sono quelli corrispondenti alla produzione del bacino Vodi-Bambinello.

« Si può ritenere, egli dice, 11,75 °/₀ la resa media del minerale trattato coi forni Gill e 13,75 coi calcaroni ».

I campioni erano contenuti in una cassa alla rinfusa; ma per la grande diversità di ricchezza in zolfo e di colorito della ganga fu facile separarli subito nelle seguenti tre frazioni:

1° Minerale ricchissimo, in grossi pezzi. Lo zolfo, ben cristallizzato, vi è intercalato irregolarmente nella scarsa ganga calcarea in tale abbondanza, che tutti i pezzi presentano quasi un colorito generale giallo-citrino, macchiettato dalle chiazze bianche o grigie della ganga. Le superfici di frattura sono tapezzate da sottili straterelli di carbonato di calcio, finamente cristallizzato. Pesava kg. 7.

2° Minerale a ganga apparentemente argillosa, grigia oscura, azzurrognola, talvolta a scaglie. Contiene zolfo infiltrato. Pesava quanto il precedente.

3° Sterro. Presentava nell'insieme colorito grigio-azzurrognolo.

Per cento:

	S °/₀	$CaCO^3$	$CaSO^4 2HO^2$	Argilla ecc.
Frazione 1ª	64,9	29,11	1,48	4,51
» 2ª	13,84	69,21	0,38	16,57
» 3ª	27.41	20,53	4,93	47,13
Sterro	25,8	45,30	4,10	24,60

Quanta ricchezza di zolfo nella prima frazione! Nè ignoriamo però la produzione annuale.

B — Minerale del Napolitano.

Miniere Capone e Sociale.

(C. Tufo; P. Avellino; A. Società Immobiliare di Roma).

Il direttore tecnico, sig. Primo Fiorentini, mi comunicò quanto segue:

« I campioni variano sensibilmente di ricchezza e di conformazione da uno strato all'altro, perchè in questo giacimento si coltivano quattro ed altre volte cinque filoni, per una complessiva potenza di m. 50 circa. La ricchezza media del minerale è del 27,80 %, come venne constatato dal Corpo Reale delle Miniere.

« L'estrazione annua di tutte e due le miniere per ora è di circa tonn. 30 mila; ma negli anni avvenire aumenterà di molto. La massima profondità raggiunta è di metri 150; e la tonn. di minerale estratta costa circa L. 4. Parte del minerale viene macinato in natura e venduto per la cura della vite, parte trattato coi forni Gill, e parte ai doppioni e forni Kaiser.

« Le miniere si trovano vicino alla stazione ferroviaria di Altavilla Irpina, a m. 500 circa, e con questa comunicano con binario a scartamento ridotto.

« Nello scorso anno l'Unione Italiana Concimi fece qui un forno diretto dal dott. O. Urbasch, per studiare il mezzo di far l'acido solforico direttamente dal minerale di zolfo. I risultati furono ottimi, sebbene il forno non rispondesse perfettamente al bisogno; e dai dati che poterono raccogliere rimase pure in me la convinzione che l'acido prodotto dal minerale di zolfo deve costar meno di quello che si produce dalle piriti ».

Il minerale è arrivato alla rinfusa in un sacco, in grossi pezzi. L' ho diviso nelle seguenti frazioni:

1. Minerale ricco. Contiene molto solfo di colorito giallo sporco, intercalato irregolarmente o più frequentemente a strati sottili tra gli strati pure sottili di una ganga calcarea di colorito bianco sporco e di lucentezza quasi serica. Pesava Kg. 17, circa i due terzi dell' intero.

2. Differisce dalla precedente per minore ricchezza di zolfo libero e per il colorito un pò più oscuro della ganga marnosa.

3. Sono due pezzi di miaerale d'aspetto argilloso, oompatto, colorito giallo ardesia, evidentemente molto poveri; vi si vede un pò di zolfo libero soltanto nelle fratture. Si spappola bene sotto acqua.

4. Sono pochi pezzi a ganga ricca di gesso, in bei cristalli tabulari trasparenti, esenti di zolfo, il quale si trova invece nei piccoli pezzi di calcare, che fanno a tutto il resto come da materiale di sostegno.

5. E' un grosso pezzo di roccia calcarea biancastra, granulosa e porosa. Sia all'aspetto che al saggio pirognostico si mostra priva di zolfo.

Tutte le frazioni di zolfo estratto si presentano di color giallo sporco, per piccola quantità di bitume. Per cento:

	S	$CaCO_3$	$CaSO_4.2H_2O$	Argilla etc.
Frazione 1ª	52,20	38,85	2,00	6,95
» 2ª	21,75	35,97	0,58	41,70
» 3ª	7,25	17,30		
» 4ª	4,02	8.23		
» 5ª	0,54			

Volendo quindi si potrebbe separare buona parte del minerale di tenore più ricco di quello delle piriti commerciali.

C — Minerale di Toscana.

Miniera Lornano.

(C. Monteriggioni; P. Siena: Società anonima degli solfi in Toscana, Firenze.)

L'avv. P. F. Marzi di Siena, della Società medesima, mi comunicò che la miniera funziona da circa 5 anni e produce un minimo di tonn. mille annue di zolfo fuso in pani. È vicina alla stazione di Castellino in Chianti., Le notizie che segnerò tra virgolette per i cinque campioni pervenutimi, sono state fornite da lui; e così pure il tenore di zolfo presunto, che riporteró per ciascuno accanto ai risultati delle mie analisi.

1. « Solfo saponaceo, intercalato di particelle di argilla ». E' di colorito giallo chiaro.

2. « Solfo sterri, oppure rifiuto che si ottiene dopo cernita » E' a ganga prevalentemente calcarea, ma contiene pure detriti di lignite ed argilla.

3. « Solfo ad ovoli intercalato con lignite che trovasi al letto del filone, sottostante le argille azzurre ». E' costituito da zolfo amorfo, facilmente solubile in CS_2, depositato più o meno abbondantemente e finamente su pezzi di lignite friabili, che non danno alcuna effervescenza con HCl, nè contengono gesso.

4. « Solfo con la ganga calcarea che normalmente trovasi al centro del filone ». E' costituito da marna grigia oscura compatta, e solfo amorfo intercalato irregolarmente, che si scioglie con notevole lentezza in CS_2. Contiene poco gesso.

5. « Gesso intercalato con zolfo che trovasi al tetto del filone, in forma di grossi ovoli, suddiviso dal filone regolare ». La ganga è calcarea gessosa. Lo zolfo amorfo che vi è intercalato si scioglie anch'esso lentamente in CS^2.

In tutti questi campioni mi limitai soltanto a determinare lo zolfo solubile in CS^2. Esso venne estratto di colorito giallo citrino, un po' oscuro per tracce di bitume. Per cento:

	Solfo presunto in miniera.	Solfo trovato all'analisi.
Campione 1°	55	93,8
» 2°	33	56,0
» 3°	15	59,4
» 4°	18	10,2
» 5°	5	13,7

E' degna di nota anzitutto la grande differenza che si riscontra tra il tenore di zolfo presunto in miniera per ciascun campione e quello effettivamente trovato all'analisi: eccetto un solo caso, il presunto è sempre molto inferiore al trovato: due volte è quasi della metà ed una volta persino il quarto!

La grande ricchezza dei minerali corrispondenti ai campioni I, II, III, permette d'impiegarli in concorrenza delle piriti.

D — Minerale delle Marche e della Romagna.

La Società « Miniere Solfuree Trezza Albani - Romagna » mi spedì « campioni di minerale medio delle tre miniere Cabernardi, Perticara e Formignano, che rappresentano i tipi principali dei giacimenti di Romagna e delle Marche. »

Questi campioni non differiscono invero di molto a vista d'occhio: sono tutti di colorito grigio oscuro, pellucido, lo zolfo spesso

non vi è appariscente, sebbene vi si trovi in notevole quantità. come mostra subito il saggio pirognostico anche con pezzi di minerale che a prima vista si potrebbero giudicare poveri o quasi.

Non riesce facile perciò distinguere i pezzi più o meno ricchi. Ho sottoposto all'analisi i vari campioni così come mi pervennero dalle tre miniere in tre pacchi distinti.

Lo zolfo estratto era sempre colorato più o meno in giallo scuro per bitume, che per ora, come ho detto, non fu determinato.

Ecco i risultati delle analisi, sempre per cento di materiale:

Miniera Cabernardi.

(C. Sassoferrato ; P. Ancona).

Solfo	$Ca\,CO^3$	$Ca\,SO^4 2H^2O$	Argilla ecc.
37.20	49.46	0.80	12.54

Miniera Perticara.

(C. Sogliano e Talamello : P. Forlì e Pesaro).

Solfo	$Ca\,CO^3$	$Ca\,SO^4 2H^2O$	Argilla ecc.
37.70	49.36	0.61	12.33

Miniera Formignano.

(C. Cesena : P. Forlì).

Solfo	$CaCO^5$	$CaSO^4 2H^2O$	Argilla ecc.
41.43	51.19	0.72	6.66

Risultati molto interessanti anche questi, specialmente se si rammenta come dovunque si legga che il rendimento medio in solfo non superi il 15 %, cioè sia molto meno della metà del contenuto.

Miniera S. Apollinare.

(C. Teodorano; P. Forlì; A. Primo Bertozzi. Borello di Cesena).

Il sig. Bertozzi, che è anche direttore tecnico di questa miniera, mi comunicò che il minerale speditomi « fu preso in modo tale che in complesso forma la media delle diverse qualità della zona solfifera che si coltiva presentemente. La sua resa media varia dal 18 al 20 % coi forni Gill e dal 16 al 18 coi calcaroni. Una volta

approfondito il nuovo pozzo in costruzione si potrà avere una produzione mensile di tonn. 400 di zolfo fuso.

Il campione di minerale ricevuto è in pezzi, che presentano l'aspetto del minerale di Romagna descritto precedentemente; soltanto è più ricco di zolfo appariscente, che in qualche punto è anche di colore giallo citrino e cristallizzato. Ne ho fatto tuttavia unico campione. Per cento:

Solfo	$CaCO^3$	$CaSO^4 2H^2O$	Argilla, ecc.
45.58	39.28	3.84	11.3

Secondo le notizie riferite ed i risultati di queste analisi tutta la produzione avrebbe il tenore di zolfo delle piriti ordinarie, e le perdite alla fusione superano di molto il 50 per cento.

II.

Appunti presi in una rapida visita ad alcune miniere e porti di Sicilia.

I risultati delle analisi precedenti hanno dimostrato che in quasi tutte le miniere di Sicilia e del Continente italiano si trova minerale in pezzi o sterro del tenore in zolfo delle piriti ordinarie, 42 a 45 % ed anche più, e quindi direttamente commerciabile in concorrenza di esse per la preparazione dell'acido solforico.

Pur troppo però soltanto in poche miniere i campioni vennero prelevati in modo da rappresentare il tenore medio di tutta la produzione o di una parte ben definita di essa; ed anche per queste forse neppure con ogni garanzia; e notizie scarse ed insufficienti mi furono comunicate sulla resa alla fusione, la produzione, i trasporti e tutto quanto potrebbe far prevedere le eventuali difficoltà cui si andrebbe incontro nell'attuare la nuova industria da me proposta. Si rese necessaria quindi una mia visita ad alcune miniere e porti di Sicilia, visita che ho eseguito dal 5 al 15 settem. 1908.

Per la brevità del tempo di cui potei disporre soltanto in due miniere discesi nei cantieri d'estrazione; per le altre credetti sufficiente osservare nei piani delle miniere stesse il minerale delle discariche e giudicare a vista d'occhio della ricchezza approssimativa, con l'attitudine acquistata nel periodo delle analisi in laboratorio. Intorno alla produzione, ai rendimenti, ai trasporti, ecc., mi limitai a raccogliere senz'altro le notizie fornitemi, a mia richiesta

da tutti i direttori, che dovunque trovai larghi di ospitalità e gentilezze, ed ai quali rendo pubbliche grazie.

Miniere Tallarita e Trabia.

La mattina del 5 assieme con l'ing. Baraffael, direttore del distretto minerario, partimmo da Caltanissetta per queste due importanti miniere, delle quali ho esposto i risultati d'analisi dei campioni di minerale ricevuti. Sino a Canicatti in treno (km. 29) e poi in carozzella per circa 3 ore. Sostammo alla miniera Tallarita, diretta dall'ing. Fabbri, che ci fu ospite cortese.

Questa miniera giace sulla sponda sinistra del fiume Imera meridionale, il quale col suo letto la separa dalla Trabia, distesa, su più vasta superficie, dalla riva destra alle alture circostanti, con le sue sezioni Grande, Sofia e Solfarella.

Il giacimento è unico, perchè continua sotto il letto del fiume; però quivi diventa proprietà del demanio e non è coltivato.

Esercite tutte e due dalla Società mineraria G. Luzzatti, come si è visto avanti, hanno comune l'impianto di trasporto dello zolfo fuso dalle sponde del fiume alla stazione ferroviaria Ravanusa Campobello, per mezzo d'una funicolare della Ditta Nuvolari, di m. 9800 di percorso. Dalla stazione Ravanusa poi a quella di Licata, porto piú vicino di scalo, km. 31.

Visitando delle due miniere soltanto le discariche dei vari cantieri potei confermare anzitutto quanto risulta da quei dati d'analisi, che cioè si ha minerale molto più ricco nella Tallarita; ed i campioni da me analizzati per l'una e l'altra rappresentano appunto circa la media di ciascuna delle due produzioni, che vengono separate per fondere la parte più ricca a vapore, e l'altra coi calcaroni o forni Gill.

Questa separazione si compie, sia per cantiere che a scelta nelle discariche — scelta che riesce facile e poco costosa; perchè essendo la ganga dura, il minerale si estrae in massima parte in grossi pezzi; ed il meno ricco si distingue per l'evidente minor contenuto di zolfo, e per il colorito più grigio della ganga.

Nella miniera Tallarita nel 1907 si fusero a vapore tonn. 11,126 di minerale, del tenore di circa 60 %; e resero tonn. 3895 di zolfo; si ebbe quindi la perdita del 41 % circa. Ma se ne ricava ancora circa il 5 % col trattamento successivo dei rosticci ai forni, quantità

che non basta a compensare le maggiori spese che richiede la fusione a vapore rispetto agli altri due processi. Coi Gill occorsero tonn. 4,98 di minerale, del tenore circa del 34 % per ottenerne una di zolfo, con la perdita del 47.2 %. Per gli sterri, che hanno in media il 40 % di zolfo, la cui fusione si compie ai forni Gill dopo semplice impanottamento con acqua, se ne richiesero tonn. 7.4 per ottenerne soltanto una di zolfo!

Si può quindi ritenere che le perdite in questa miniera oscillino tra il 40 e 50 %, pure essendo minerale molto ricco e quasi esente di gesso; ed il tenore medio della produzione del 1907 circa 12 %: sarebbe stata tutta direttamente commerciabile al tenore delle piriti ordinarie; o tutto al più sarebbe bastato separarne a scelta una piccola parte meno ricca.

La quantità del minerale ricco, ch'era un pò diminuita a principio del 1908, andava ora aumentando; e per quest'anno si prevedeva una resa maggiore, perchè negli avanzamenti si andava incontro a minerale contenente sempre maggiore quantità di zolfo.

Nella miniera Trabia circa soltanto un terzo della produzione del minerale raggiunge il titolo 4-45 % di zolfo, gli altri due terzi il 30-35 %.

Nel capitolo delle analisi esposi l'entità delle perdite che si hanno alla fusione, specialmente col minerale ricco di gesso.

L'estrazione nelle due miniere è meccanica. La produzione totale molto elevata; potrebbe raggiungere nelle condizioni attuali tonn. 60.000 annue di zolfo fuso, corrispondenti a tonn. 183.781 d'acido solforico monoidrato, del quale quasi due terzi potrebbe essere prodotto in qualunque mercato col minerale nativo al 42-45 % di zolfo.

Ma il trasporto costa lire 5.75 per tonn. sino alla stazione Ravanusa-Campobello: patti troppo onerosi, se si pensa che coi carri si spende poco più di lire 6! Inoltre la funicolare ha la potenzialità di tonn. 200 al giorno, lavorando dalle 6 alle 21, e perciò non sempre riesce sufficiente per lo zolfo fuso.

Data però l'entità della produzione, che dura da moltissimi anni ed è sempre più promettente, è da ritenere che non si tarderà a far continuare la linea ferroviaria transversa Aragona-Caldare-Canicatti sino a quella in costruzione Assoro-Piazza Armerina. Essa riuscirebbe oltrechè utile, molto remunerativa, perchè

verrebbe a collegare queste « molte altre interessanti miniere e notevoli centri di popolazione.

Miniere Passarello, Arrigo e Ficuzza.

Vi arrivai il giorno 7 in compagnia del cav. Tumminelli, ingegnere del Distretto.

Sono molto vicine alla stazione ferroviaria Favarotta, distante soltanto km. 20 da quella di Licata.

Le prime due giacciono sulle colline adiacenti, a km. 1, 5 a 2 per via mulattiera, con la spesa di trasporto di lire 1,60 per tonnellata, più lire 0,30 per carico su vagone; e la terza a km. 5, ma per via stradale e perciò la spesa di trasporto è eguale a quella delle due precedenti.

Mi limitai a visitare la prima, che è la più importante per produzione. Potrà diventarlo facilmente e presto anche per i trasporti, perchè la linea ferroviaria passa in miniera e non resta che chiedere una fermata speciale del treno. Delle altre due raccolsi soltanto le notizie che mi fornì l'ing. Tumminelli.

Miniera Passarello (C. Licata; P. Girgenti; A. Giovanni Moscatelli). — Si distende su vasta superficie sulla sommità della collina a sud della stazione e sul versante opposto, dove appunto corre la via ferroviaria, all'uscita dalla breve galleria che attraversa quella collina, tagliando il giacimento solfifero.

Il minerale che trovai nelle discariche era in massima parte di colorito grigio azzurrognolo a verde, del tutto simile per aspetto e tenore a quello che ho descritto avanti della miniera Caliato, cioè col 35,40 °/₀ circa di zolfo. Come esso fornisce alla fusione zolfo giallo citrino, quindi anche qui il colore è da attribuirsi a sali di ferro. L'aspetto quasi uniforme di tutti i pezzi ne rende difficile la scelta a mano per separarne una buona frazione al titolo di zolfo delle piriti. Da alcuni cantieri, per ora poco coltivati, proviene minerale a ganga calcarea bianca e grigia assieme, di aspetto bellamente soriato, geologicamente molto interessante, del quale perciò mi occuperò nel capitolo successivo, la cui ricchezza arriva o supera forse di poco il 40 °/₀.

L'estrazione si compie in massima parte a piano inclinato, poco a spalla.

Tutti gli impianti vengono attualmente migliorati. La fusione viene fatta coi calcaroni e coi forni Gill; e la resa media è del 18 a 20 °/₀ con la perdita del 40-50 °/₀.

La produzione annua potrebbe raggiungere attualmente circa tonn. 24,000 di minerale nativo. Completati gli impianti in corso potrebbe diventare tripla ed anche quadrupla.

Miniera Arrigo (C. Campobello; P. Girgenti; A. Fratelli Dell'Utri, Caltanissetta). — Giace sulla collina a nord-est della stazione Favarotta. Il minerale è del tenore di quello di Passarello, ed eguale è la resa. Dividendolo per cantieri se ne potrebbe separare una buona parte col 42-44 °/₀ di zolfo. La produzione in minerale nativo può raggiungere circa tonn. 12,000 annue.

Miniera Ficuzza (C. Campobello; P. Girgenti; A. Angelo Pontillo fu Francesco, Licata). — Giace sulle colline ad ovest della stazione. Il minerale si presenta di due qualità per cantieri diversi. Il più ricco dà la resa ai forni del 18 °/₀, e ne potrebbe fornire una buona parte a scelta e per cantieri del tenore 42-45 °/₀.

La produzione variabilissima per le condizioni dello strato, può raggiungere in minerale nativo da tonn. 24,000 a 30,000 annue.

Porto di Licata.

Da Favarotta l'ing. Tumminelli volle ancora accompagnarmi gentilmente a Licata, da dove continuai poi solo il mio viaggio.

Una delle questioni più interessanti che mi era proposto di studiare da vicino erano le spese alla marina. Le notizie apprese a distanza erano gravi. Ho dovuto constatare pur troppo ch'erano veritiere.

Questo porto risulta soltanto delle solite due braccia curve di molo, che, col tratto di costa alla quale si attaccano, costituiscono come una grande U. Nessuna banchina e tanto meno mezzi meccanici, allacciamenti ferroviari, ecc. Nulla! Dai magazzeni la merce vien caricata a spalle sui carri; da questi viene trasportata alla riva, qui i facchini a guado vanno a deporla nelle barche, che, a causa del basso fondo, stanno ad una certa distanza; e dalle barche finalmente vien trasportata ai vapori o velieri, sui quali deve viaggiare, ancorati quasi all'ingresso del porto. Altrettanto, in senso inverso, avviene per la merce che entra, come ho visto per il carbone.

Su ogni tonnellata di zolfo fuso dal vagone della stazione ferroviaria a bordo gravano le seguenti spese ([1]):

Discarica e posto a massa	L.	0,80
Magazzinaggio	»	1,60
Tassa infortuni sul lavoro	»	1,50
Posto vela	»	2,60
	L.	6,50

Oltre lire 2.75 di spese consortili. Sono cifre proibitive!

Eppure quale città più che Licata potrebbe oggi ripromettersi maggiore sviluppo commerciale ed industriale dalla facilità di scambi dalla terra al mare e viceversa?

Posta coi suoi 23,000 abitanti nel centro del lato meridionale del grande triangolo siculo (come lo è Catania ad est), al confine quasi delle due grandi province di Girgenti e Caltanissetta, qui troverebbe lo sbocco più vicino la maggior parte della produzione solfifera, se il porto fosse adatto e non costringesse a riversarla in buona parte a Porto Empedocle per mezzo della linea ferroviaria Canicattì-Aragona, che agisce come il giogo d'una bilancia, a tutto vantaggio di quest'ultima.

Favorita dal corso del fiume Imera, che ivi scarica le sue acque, e dalla vasta pianura che si apre a nord, la natura tutto ha dato a questa contrada perchè vi si potesse svolgere una vita febbrile di traffici con trasporti meccanici, paragonabile a quella dei migliori porti italiani; tutto ha dato perchè su quella valle cento comignoli ripetessero le meraviglie delle industri plaghe lombarde.

Invece la pianura è deserta e soltanto lungo la spiaggia un addensarsi di magazzini di zolfo.

Con la tassa di lire 1,60 che vien pagata per questi anche nella sosta di un giorno si potrebbe credere a distanza di trovare

([1]) Queste cifre mi furono fornite dal signor V. Bruscia, segretario del barone La Lumia. I miei ringraziamenti. Nella « Rassegna dell'Industria Solfifera, XXI, 5, pag. 6 (1909), in una relazione d'una Commissione di produttori, trovo per Porto Empedocle cifre ancora più elevate, cioè relativamente 0,85 + 1,65 + 2,00 + 3,00 = 7,50, che con le lire 2,75 di spese consortili sommano a lire 10,25!

ivi quei magnifici monumenti di sapienza umana che si ammiraao lungo le rive del Tamigi ed i suoi numerosi *docks* a Londra!

Sono al contrario dei semplici recinti di tavole, logore in gran parte dal tempo ed a cielo scoperto; dove lo zolfo, che vi è accatastato, ed in alcuni siti da anni, esposto a tutte le intemperie, lentamente, ma continuamente si va ossidando; dove ha perduto il suo allegro bel colorito giallo citrino e si è ammantato di uno strato più o meno oscuro di polvere o di fuligine, come povero sofferente che si ricopra di cenci.

All'ingresso di ciascuno di questi recinti-magazzini è una targa con lo scritto « Consorzio obbligatorio per l'industria solfifera siciliana » ed il nome del proprietario del magazzino medesimo: è una serie dei migliori nomi dell'industria medesima: Binetti, Pintacuda, La Lumia, Verderame, ecc. Quelle grandi cataste di zolfo si potrebbero immaginare come nuova specie di monumenti d'onore eretti all'operosità di così benemerite persone, e sono invece segnacolo di marasmo industriale e di miseria.

Non si può lasciare Licata senza una profonda impressione di tristezza.

La mattina del giorno 8 mi recai a visitare il

Porto di Porto Empedocle.

Credeva d'averne trovato troppo a Licata di zolfo in quarantena, invece non ne aveva visto ancora abbastanza a testimoniare la grave crisi!

Immaginarsi che tutto il porto di Porto Empedocle è circondato come da una immensa muraglia di zolfo in balate sovrapposte, lunga circa km. 1, larga da m. 100 a 300, alta da m. 3 a 6; intersecata soltanto da anguste vie di transito tra una serie di recinti-magazzeni e l'altra.

Anche in questo porto vige per lo zolfo il trasporto a guado. Ma se a Licata il grande numero di passaggi onerosi che ne deriva è dovuto alle condizioni attuali del porto, qui è da attribuirsi ad abuso, abuso provvidenziale per Licata, senza di che verrebbe a turbarsi molto fra i due porti l'odierno equilibrio nella ripartizione di quel prodotto.

Il porto di Porto Empedoole risulta dal molo di levante, da quello di ponente, che completano con la spiaggia anche qui la

solita grande U a lati curvi, ed inoltre d'un molo mediano, più vicino d'un terzo circa a quello di ponente, alla cui banchina possono attaccarsi direttamente navi di grande portata.

Da questa parte si compiono tutti i traffici, che non siano quello dello zolfo e delle fave, eseguito pure esso a guado, ed alle seguenti condizioni:

Dai vagoni sui carri. . . .	L.	0,30 a	L.	0,35
Trasporto a magazzeno . .	»	0,50 »	»	0,60
Da magazzeno a bordo. . .	»	0,30 a	»	0,35
	L.	1,10	L.	1,30

E' questo il trattamento che andrebbe fatto alla nuova industria del minerale di zolfo, perchè merce povera. Con un allacciamento ferroviario di questa parte con la stazione ferroviaria la spesa si ridurrebbe a quasi la metà.

A completare l'elenco riportato per il porto di Licata a proposito dello zolfo dovremmo ancora aggiungere la tassa infortuni ed i diritti consortili, presi in proporzione allo zolfo fuso che quel minerale può fornire; e si avrebbe complessivamente alla marina la spesa di lire 2 o poco più per tonnellata, invece delle lire 10,25 che, come abbiamo visto, si spende attualmente per una tonnellata di zolfo fuso.

Nel porto di Catania le condizioni di trasporto e carico sono notoriamente migliori e quindi tralasciai di visitarlo. A Termini Imerese invece, che vedo spesso passando, non esiste per ora che un solo braccio di molo; ed è da augurarsi venga subito completato.

La sera del giorno 8 mi recai a Girgenti e da qui alla mattina del 9 alle

Miniere Gibisa Ciavolotta, Crocca e Lucia.

(C. Favara; P. Girgenti).

Vi si va in carrozzella da Girgenti in circa due ore. La strada corre dapprima poco discosta ed a sud dei classici tempii greci. Subito dopo s'incontra il binario della tramvia a vapore, che disimpegna il servizio di trasporto dello zolfo da tutte queste miniere direttamente a Porto Empedocle, per un percorso di chilometri 16.

Entrando nella valle, limitata, a molta distanza, dalle miniere, l'ho trovata invasa da fumi d'anidride solforosa, che qui, come in tutte le regioni minerarie, incombono come nebbia pesante e biancastra sulla parte più bassa della valle stessa; e quando il vento non li disperde arrivano a diffondersi lentamente anche lontano, danneggiando la vegetazione che incontrano.

La miniera Crocca è attualmente chiusa. Visitai quindi soltanto le altre due, giacenti alle due estremità opposte di questa interessante regione solfifera.

Miniera Gibisa Ciavolotta. — La dirige l'ing. Liborio Mastrosimone. Il giacimento è unico, ma è diviso nelle seguenti sezioni, perchè appartenenti a proprietari diversi:

1. Sezione S. Michele, proprietario Barone Giudice, esercente cav. Giovanni Miccichè, Favara.
2. Sezione Contino, esercente Molinari Angelo e C., Girgenti.
3. Sezione Baucina-Giudice, proprietario ed esercente cav. Olivero Licata di Baucina, Palermo.
4. Sezione Giudice, esercenti fratelli Arnone, Favara.

A causa dei danni che si arrecano alla campagna circostante nella fusione coi calcaroni e forni Gill qui in uso, questa è permessa soltanto dal 24 giugno al 24 dicembre; invece l'estrazione del minerale si compie tutto l'anno, e si accumula in lunghi e larghi taselli rettangolari, di grossi e piccoli blocchi, sui piani della miniera, in attesa di poterlo fondere. Nelle varie sezioni quindi ne trovai molto a disposizione, più che in qualunque altra miniera visitata.

Il minerale si presenta di due varietà, che vengono distinte con gli attributi «bianco e nero». Nel fatto il primo ha bensì ganga calcarea dura, saccaroide, bianca e grigia; ma la quantità di zolfo, ben cristallizzato, giallo citrino, ovvero saponaceo che contiene è tale e tanta che tutti i taselli pigliano aspetto giallo. L'altra varietà — la nera — è invece grigia azzurrognola a verde, come il minerale che ho descritto per le miniere Caliato e Passarello; è meno ricca e lo zolfo vi è poco appariscente. A giudicare a vista d'occhio, si può ritenere che la varietà gialla abbia titolo non inferiore al 50 per cento; e quella verde del 40.

Ed è uno spettacolo magnifico: si vedono sui piani della miniera lunghe e larghe striscie di minerale giallo alternarsi con

quelle di minerale verde, quasi tutto direttamente commerciabile al tenore delle piriti.

E tale godimento diventa ancora maggiore visitando l'interno di queste miniere, come ho voluto fare, profittando della squisita gentilezza del direttore, che mi fu guida sapiente: ampie gallerie da rammentare quelle delle catacombe di Siracusa, grossi pilastri, temperatura mite con buona circolazione d'aria, e molta nettezza; dapertutto poi le pareti tapezzate da minerale ricco, ricchissimo, quasi ad esuberanza per l'attuazione della mia idea, con bellissimi geodi contenenti gocciolone di solfo talamone cristallizzato.

La produzione di tutte e quattro le sezioni può arrivare attualmente a circa mc. 60 mila di minerale nativo, e con parti presso a poco eguali per le due varietà. Pur troppo però, a causa di questo frazionamento di proprietà e di affitti, il trasporto dai cantieri all'aperto si compie ancora a spalla, dai così detti carusi: tristissima nota umana in mezzo ad un generosissimo regalo della natura e della legge! Però è in costruzione un piano inclinato, che funzionerà per tre sezioni, eccetto per la seconda, per la quale scadrà tra poco l'affitto. Organizzata l'estrazione meccanica si potrebbero alimentare con questa miniera soltanto, senza interruzione, numerose fabbriche d'acido solforico.

Difatti essa nelle sue varie sezioni è un grande ammasso unico, lenticolare, che scende verticalmente. La lunghezza attuale è circa m. 270 nella direzione nord ovest-sud est, e la larghezza massima verso il centro m. 135 circa. La lente è di tanto in tanto solcata da una striscia d'argilla di lunghezza da m. 30 a 50, con una larghezza da cm. 30 a m. 4. Talvolta questa striscia scompare. La miniera si coltiva da circa 12 anni, ed è quasi tutta opera egregia di chi la dirige.

Il trasporto dello zolfo a Porto Empedocle si compie direttamente con la sudetta tramvia a vapore per le sezioni prima e terza, al prezzo di lire 5 la tonnellata; per le altre due con carri, ma al medesimo prezzo della tramvia! Questa ha la potenzialità di trasportare molto maggiore quantità di prodotto che oggi. Difatti d'inverno per ora non funziona, eccetto qualche volta per Lucia. Il lavoro continuativo, quale lo potrebbe dare la vendita del minerale, farebbe ribassare certamente a circa la metà le spese di trasporto, per ora invero troppo elevate per soli km. 16.

Miniera Lucia. — E' esercita dall'ing. Giacomo Fiocchi, Caltanissetta; diretta dall'ing. Polizzi Michele, proprietari eredità Monteleone e Cafisi.

La miniera è una delle più importanti di Sicilia. Giace sulle sponde del fiume di Naro, risalendo sulle due colline opposte. Risulta di due sezioni, denominate « Tosonnella e Palermitana ». Il giacimento è unico in entrambe, però le condizioni mineralogiche sono diverse. Nella prima è meno ricco, tenore medio 23-25 per cento. E' incassato fra marne gessose al tetto e tripoli al muro, con l'interposizione in entrambi i piani di contatto di straterelli d'argille bituminose.

Nella sezione « Palermitana » invece il minerale è molto più ricco, tenore medio circa il 40 per cento, con un massimo che può arrivare anche al 70 per cento. Lo strato poggia sui tripoli, frapposto ve n'è uno di calcare siliceo sterile, di spessore variabile; e sottostà direttamente ad un potente banco di gessi. In questa sezione durava un incendio, che si sperava domare presto.

La fusione è quasi continua. La miniera è modernamente organizzata con pozzi d'estrazione, piano inclinato, macchine d'eduzione a vapore ed elettriche.

La produzione media annua potrebbe raggiungere in solfo fuso circa tonn. 12.000, fornita a parti quasi uguali dalle due sezioni. Attualmente col minerale che ho osservato nelle discariche si potrebbe separare da un sesto ad un quinto dell'intera produzione al titolo delle piriti ordinarie.

Ritornato la sera a Girgenti, la mattina del 10 ne ripartii di buon'ora per andare a visitare l'interessante gruppo:

Miniere San Giovanello Pintacuda, San Giovannello Lo Bue e Cozzodisi.

(C. Casteltermini; P. Girgenti).

Sono tutte e tre vicine alla stazione di Campofranco, che dista km. 37 da quella di Porto Empedocle.

San Giovannello Pintacuda. — Giace sulla parte più elevata della collina, ad ovest dalla stazione, a circa km. 3 di distanza stradale e m. 200 di dislivello. Da parecchi anni molto interessante, maggiore importanza ha acquistato ora per i molteplici la-

vori di avanzamento, felicemente riusciti, ed i nuovi impianti per una produzione sempre più razionale e più intensa, ideati e diretti dal direttore generale ing. Sanfilippo, che mi fu ospite cortese, con la collaborazione del direttore locale ing. Molinari. Vi era un pozzo che tocca quasi tangenzialmente il grande giacimento; e tra sei mesi ne entrerà in funzione un altro, che l'incrocerà a metà circa di potenza. Si trasporta alla stazione per ora a schiena di mulo o su carri; ma tra poco vi sarà il collegamento per mezzo d'una funicolare; oltrechè continuano sempre più che altro per ora i lavori di tracciamento. Presto si potrebbe avere perciò una produzione molto elevata.

Accompagnato sempre dall'ing. Sanfilippo, andammo ad osservare il minerale sia nelle discariche, che nell'interno della miniera nei cantieri d'estrazione.

Come mostrano le mie analisi, comunicate avanti, questo minerale non è soltanto ricco di zolfo, ma anche di gesso ben cristallizzato, di cui se ne attraversa un banco spessissimo prima di arrivare al giacimento. Riesce perciò quasi uniformemente friabile, e si estrae in grandissima parte come sterro più o meno minuto. La separazione a scelta nei piani della miniera della parte più ricca riuscirebbe perciò quasi impossibile o poco efficace. Non così quella per cantieri, nei quali ho visto che la ricchezza varia, e talvolta notevolmente.

Per la medesima ragione si può ritenere che il tenore medio di tutta la produzione attuale con molta approssimazione sia uguale a quello dato dalle analisi dei due campioni di sterro da me ricevuti, cioè 36,98 a 37,44 di zolfo; e rispettivamente 13,21 a 13,09 di gesso.

L'ing. Sanfilippo ammette che, qualunque sia il tenore del minerale, alla fusione si perdano 15 parti di zolfo, e cioè :

% di minerale			Perdita % di zolfo
Zolfo contenuto	Resa	Perdita	
15	0	15	100
20	5	15	75
30	15	15	50
40	25	15	37,5
50	35	15	30

Essendo questo minerale molto ricco di gesso, come ho detto, egli ha pensato bene di fonderlo a vapore; ed è riuscito a limitare la perdita col seguente processo. Fa cadere tutto quanto proviene dai cantieri su un sistema di griglie metalliche, che lo divide in pezzi di grossezza diversa. La parte più minuta, che è molto notevole, la versa dentro uno staccio rotante, leggermente conico, dalle maglie di cm. 2; e ciò che passa o lo fa impannottare con acqua, in està, e seccare e fondere ai forni Gill; ovvero lo fonde senz'altro al forno sterri, a tramezzi pervii, da lui immaginato.

Tutto il resto, dai granelli di cm. 2 in su, lo fonde a vapore, e trova nei rosticci circa l'8 % di zolfo solubile in solfuro di carbonio col minerale in pezzi, e circa 12 % con quello minuto; mentre con altri minerali della regione si hanno rosticci contenenti sino al 20 % e più di zolfo [1]! In un trattamento che si fece in mia presenza, sotto le cure intelligenti del direttore, il campione dei rosticci che prelevai per l'analisi pur troppo andò perduto in viaggio.

Essendo però molto grande la quantità di sterri che si produce, la perdita media di zolfo di tutta la produzione è da considerarsi ancora non poco elevata, senza dire della mano d'opera.

Le spese di trasporto alla stazione di Campofranco, che attualmente sono di lire 1.80 per tonnellata, con l'impianto della funicolare si prevede scenderanno a lire 0.60.

[1] La Società della erigenda fabbrica d'acido solforico di Campofranco si propone di utilizzare quei rosticci che conterranno non meno del 20 % di zolfo!

Trascorsa la notte in questa miniera, la mattina del giorno 11 mi recai a visitare rapidamente le discariche nelle miniere vicine, accompagnato dall'ing. Molinari.

Miniera San Giovannello Lò Bue. — E' esercita dai fratelli Binetti, Palermo.

Giace poco al di sotto ed a nord della precedente, a circa km. 1 dalla stazione di Campofranco, con un dislivello di m. 90.

Contrariamente che nell'altra, il minerale è qui a ganga calcarea, dura e compatta: e perciò fornisce sterro molto ricco di zolfo. La miniera è coltivata a due profondità diverse: a m. 51 è quasi esaurita ed il minerale è più povero; vi si ricerca soltanto ciò che si lasciò nelle lavorazioni antiche. A m. 86 invece il minerale è più ricco e si lavora sistematicamente. A giudicare dalle discariche, circa un quarto dell'intera produzione, compresi gli sterri, potrebbe essere separata a mano del tenore di zolfo delle piriti ordinarie; e l'ing. Molinari ritiene che lo stesso possa dirsi di tutta la produzione.

Questa potrebbe salire fino a tonn. 20,000 di zolfo fuso ogni anno; e sarebbe ancora suscettibile d'aumento educendo le acque. Anche qui si è in corso di studi per stabilire quali siano le perdite alla fusione.

Il trasporto alla stazione si fa su carri, per via rotabile, e costa molto poco.

Miniera Cozzodisi. — Direttore ed esercente è l'ing. Macrì, Casteltermini.

Giace a circa m. 500 dalla stazione di Campofranco, alla quale è congiunta da breve piano inclinato.

Si approfondisce verticalmente a partire da m. 5 circa dal suolo.

Sino a tre anni addietro forniva materiale ricchissimo, e così fino alla profondità di m. 50. Ora viene coltivata alla profondità di m. 120 ed il minerale si presenta molto più povero: tenore medio di quello che trovai nelle discariche circa 30-32 $^{0}/_{0}$.

Risulta da ganga calcarea spessa e dura, intercalata di solfo ben cristallizzato; fornisce quindi poco sterro, ma ricco.

A giudicare dal minerale che ho visto, soltanto $^{1}/_{5}$ ad $^{1}/_{4}$ della produzione totale, compresi gli sterri, raggiunge il tenore delle piriti commerciabili.

La produzione però è molto abbondante: potrebbe arrivare sino a circa tonn. 30,000 di zolfo fuso.

La fusione si compie in gran parte con un sistema misto a vapore ed acqua soprariscaldati, immaginato dall'ing. Macrì, che pare dia ottimi risultati; ma il processo di fusione dura 4 a 5 ore, mentre quello a vapore un'ora e mezza soltanto.

Anche in questa miniera sono avviate delle esperienze per definire tutte le perdite e le spese per la fusione.

Salutato alla stazione l'ing. Molinari, mi recai in treno alla vicina stazione Comitini (distante da Porto Empedocle k. 25) e da qui a piedi alla soprastante:

Miniera Mandrazzi.

(C. Comitini: P. Girgenti).

Giace sul declivio ovest della montagna di Comitini, a circa m. 800 di distanza dalla stazione per via stradale, con dislivello di circa m. 100.

E' di proprietà della Società anonima « Miniere Comitini ». E' esercita dai signori Leone e Di Francesco, e diretta dall'ing. Orlando Francesco.

Il minerale è molto ricco di zolfo. E' a ganga calcarea bianca e grigia, dura, e perciò si estrae in grossi pezzi e fornisce sterro molto ricco, specialmente nei cantieri di avanzamento. Lo zolfo vi è intercalato in grossi cristalli.

A giudicare dal minerale che trovai nelle discariche, da metà a due terzi della produzione totale, compresi gli sterri, ha il tenore di zolfo delle piriti.

Un metro cubo di minerale fornisce kg. 340 di zolfo fuso. Le perdite quindi debbono essere vicino al 50 %.

La produzione annua può arrivare per ora a tonn. 4000 di zolfo fuso; ma potrebbe aumentare presto di molto se l'industria tornerà a fiorire; perchè venne messo in esercizio in quei giorni un pozzo a trazione meccanica, e si calcolava che si potrebbero estrarre tra poco sino mc. 150 di minerale al giorno.

Il pozzo è profondo m. 160 Il giacimento solfifero ha un fronte d'avanzamento di circa m. 50, con una potenza di m. 20 a 25. Sotto questo strato se ne coltiva un secondo dello stesso fronte, con una potenza di m. 10 a 12.

Il trasporto su carri alla vicina stazione Comitini costa lire 0,90 per tonnellata, posta sino dentro vagone ferroviario.

Era mia intenzione recarmi a visitare lo stesso giorno la miniera Crocilla Grande, sovrastante al paese Comitini, sia perchè mi si disse fornisce anch'essa minerale ricco, sia per la sua ubicazione, vicina alla stazione Comitini-Solfare (km. 24 da quella di Porto Empedocle): ma vi dovetti rinunciare per poter raggiungere a piedi questa stazione, che è molto più in alto, e ritornare a Caltanissetta.

E prima di lasciare questa montagna, la quale è stata per molto tempo tra le più produttive di solfo, dirò che guardandola dall'alto in treno, sul tratto di linea che va da Aragona-Caldare a Grotte, presenta una delle viste più interessanti che si possano immaginare. Su tutto il declivio ovest è un continuo avvicendarsi per lunga estensione di grandi e piccoli mucchi di ceneri di minerale, d'aperture di pozzi, calcaroni, comignoli di forni Gill, ecc. La vegetazione vi manca o vi è molto rada, e dapertutto luccicano al sole grossi cristalli di gesso.

Quante lenti di minerale si sono ivi riscontrate? Forse nessuno lo saprebbe dire. Quante altre ve ne sono ancora nascoste? Nessuna delle ormai numerose ipotesi, che si sono emesse sulla formazione di giacimenti di minerali di zolfo, è in grado di farlo prevedere.

Dante non avrebbe saputo immaginare un insieme più vessato e più sconvolto, dalla natura prima e poi dall'uomo, per collocarvi le bolge del suo inferno!

∴

Le notizie che ho comunicato finora riguardano, come abbiamo visto, alcune delle principali miniere dalla parte più meridionale della regione solfifera, e due porti di scalo.

Ma poichè carattere della nuova industria da me proposta dovrebbe essere quello di dare affidamento di lunga e larga continuità anche nell'avvenire più lontano, prima di por termine al mio viaggio ho voluto visitare alcune miniere della parte più centrale ed orientale dell'isola, le quali, per la loro ubicazione e le condizioni attuali di trasporto, possono ritenersi per ora come le meno adatte allo scopo. Per quanto mi era permesso ho cercato d'osser-

vare in esse se ed a quali condizioni ed in quanto tempo potrebbero entrare nel grande circuito della nuova industria, ed in quale misura e modo concorrere alla soluzione definitiva della crisi.

Incominciai questa seconda e meno estesa serie di visite dal gruppo importante che giace a piccola distanza, a nord-est, di Caltanissetta ed è costituito dalle:

Miniere Giumentaro, Trabonella, Stretto Giordano, Iuncio, Testasecca, Iuncio Tumminelli, Iuncio Maurelli e Gessolungo.

Le prime due sono più a nord, lungo il fiume Imera. Ho già comunicato che della Giumentaro la frazione più ricca che potei separare aveva il tenore 34,81 %; e della Trabonella il tenore medio delle 40 tonn. di minerale ricevuto per le esperienze mie di preparazione di acido solforico era 31,75 %.

Tutte le altre miniere sono allineate in quell'ordine, sempre più avvicinandosi alla città, sul declivio orientale della catena di colline che va da Stretto a Gessolungo, e scarica le sue acque nel vallone Ianuzzo, affluente dell'Imera.

Cominciai dalla Trabonella, tralasciando la Giumentaro, perchè meno importante.

Miniera Trabonella. — Da Caltanissetta la mattina del 12 andai in treno alla stazione Imera per Santa Caterina Xirbi (km. 14); e da qui, con la tramvia della miniera, alla stazione del piano inclinato (km. 3), e sui vagoni di questa alla miniera (m. 150).

E' esercita dalla Società Luzzatti, Della Torre e Moscatelli, e diretta localmente dall'ingegnere Fabiano Bassi.

Il minerale delle discariche era dell'aspetto di quello che mi fu spedito per le mie esperienze sudette e del tutto simile all'altro descritto della miniera Giumentaro: ganga calcarea, di rado bianca, più frequentemente grigia, marnosa, dura, in strati spessi, a zolfo intercalato ed infiltrato, ma poco abbondantemente, per cui si può giudicare subito che è alquanto povero. Il tenore è quasi uniforme in tutta la massa, perciò la separazione d'una frazione più ricca riuscirebbe quasi impossibile o poco efficace; e sebbene mi sia stato detto dall'ing. Bergmann, direttore tecnico generale della Società, che nella spedizione di quelle 40 tonn. si fece una certa scelta, il tenore medio si può considerare non inferiore al 30 %. Dal quarto strato di coltivazione ne proviene una parte a ganga

calcarea bianca, che si mostra del tenore circa del 40 °/₀; ma rappresenta una quantità limitatissima della produzione totale, circa un venticinquesimo.

A causa della durezza della ganga sono invece molto ricchi di zolfo gli sterri, tanto da superare spesso il tenore delle piriti.

La fusione si compie coi calcaroni per il minerale in pezzi, e la resa media è del 18,5 °/₀; e coi forni Gill per gli sterri, dopo averli al solito impanottati e disseccati al sole, con resa molto inferiore.

Questa miniera è una delle meglio organizzate per impianti meccanici, e delle più feconde. La produzione potrebbe arrivare a 50,000 tonn. annue di zolfo fuso.

E' senza dubbio la più conosciuta dell'isola per la facilità di accesso che presenta ai viaggiatori; ed essa ha dato origine ad un errore tanto deplorevole quanto grossolano, che pur troppo ho sentito ripetere anche da persone che potrebbero ritenersi competenti, ed è una strana confusione tra ricchezza di produzione e ricchezza di tenore del minerale. Non sarà perciò inutile, per quanto ovvio, far rilevare che sono due fattori perfettamente distinti. Si possono riscontrare talvolta assieme nella produzione di una miniera, come p. e. alla Trabia, alla Tallarita, ecc. Ma talvolta può essere molto copiosa la quantità di minerale, e quindi di zolfo, che si estrae, dovuta alla grande vastità dei giacimenti e la coltivazione facile e intensiva che se ne fa; ed invece essere scarso o quasi il tenore del minerale, che perciò non è direttamente commerciabile, come avviene appunto a Trabonella. Tal'altra invece può essere ricchissimo il minerale, ma molto limitato il giacimento; come si ebbe nelle miniere Mintina, Mintinella e Virdilio, e si riscontra oggi in molte altre.

Il trasporto alla stazione d'Imera costa, coi mezzi sudetti, circa lire 3 per tonn. Porto di scalo ordinariamente Catania (km. 109).

Da questa miniera per mezzo d'una vettura, fornitami gentilmente dall'ing. Bassi, passai in circa un'ora di viaggio alla vicina:

Miniera Stretto Giordano. — E' la più a nord e la più a valle di tutte le miniere susseguenti, che giacciono, come ho detto, sul fianco orientale della catena di collina che va da Stretto a Gessolungo. Qui si raccolgono le acque d'infiltrazione e vengono edotte nell'interesse di tutto il gruppo del versante.

E' esercita dalla « Société Générale des Soufres ». Il minerale ha grandissima analogia con quello di Trabonella e sono eguali il tenore, del 30 % circa, e la resa. Anche qui gli sterri sono ricchi di zolfo per la medesima ragione, e costituiscono la parte di produzione che si potrebbe mettere in commercio al titolo delle piriti e più.

I mucchi di minerale che ho trovato nelle discariche provenivano da coltivazioni in esaurimento. Appena completato l'impianto elettrico per edurre le acque si prevede che il tenore di zolfo aumenterà nello strato vergine che si andrà a coltivare.

Il trasporto si compie su carri o alla stazione d'Imera, distante km. 5, per lire 5,56; ovvero a quella di Caltanissetta, distante km. 6 circa, al prezzo di lire 6 per tonn.

Miniera Iuncio Testasecca. — E' esercita anch'essa dalla « Société Générale des Soufres » ed era diretta localmente, insieme all'altra, dall'ing. Alfonso Cardella.

Visitando le discariche trovai minerale di costituzione analoga a quella delle due miniere precedenti. Da alcuni cantieri proviene di poco più ricco, circa in media del 32-34 %; fuso ai calcaroni dà la resa 16 %; ed, eccettuati gli sterri, alcun'altra frazione se ne potrebbe separare in modo efficace del tenore di zolfo delle piriti. Il minerale che forniscono altri cantieri è notevolmente più ricco; di certo a 40 % o forse più, perchè fuso a vapore dà la resa del 28 %. Rappresenta questo circa un terzo della produzione totale. Gli sterri anch'essi ricchi, del tenore medio di circa del 40-45 %, impanottati, vengono fusi ai forni Gil, con la resa del 16-17 %. Le perdite medie alla fusione coi diversi processi si possono considerare di circa 40-50 %.

La produzione potrebbe raggiungere e superare tonn. 20.000 annue di zolfo fuso, quale si ebbe con la Società Trinacria. L'abbattimento si compie su un fronte di m. 1100.

I trasporti sono anche qui cari, per via stradale su carri. Sino alla stazione di Caltanissetta, distante circa km. 5, costano lire 5,50 per tonn., ed a quella d'Imera, distante circa km. 5,5, lire 5,80. In queste cifre sono comprese la manutenzione stradale, il carico sul vagone ferroviario e lo sfrido, che va a tutto rischio del cottimista di trasporto.

Iuncio Tumminelli e Iuncio Maurelli. — Non restandomi tempo per visitarne le discariche pregai l'ing. Cardella di darmene qualche notizia.

La prima è esercita dall'ing. Fiocchi e la seconda dall'ing. Dell'Aira. Forniscono minerale a ganga calcarea dura, grigia, marnosa e più raramente bianca come tutte le miniere di questo gruppo; il tenore è un po' inferiore a quello della Iuncio Testasecca.

La produzione però è scarsa; potrebbero fornire ciascuna circa tonn. 5000 di zolfo fuso.

La distanza dalla stazione di Caltanissetta è successivamente minore di circa mezzo km. per ciascuna, e le spese di trasporto variano in proporzione.

*
* *

Riepilogando per questo interessante gruppo di miniere, il minerale dapertutto ha composizione quasi uniforme, colorito grigio marnoso e tenore medio di circa il 30 %; e soltanto nella Iuncio Testasecca se ne potrebbe separare per cantieri ed a scelta una frazione ricca di zolfo quanto le piriti.

A questa quantità sono da aggiungere gli sterri molto abbondanti, che sono spesso più ricchi delle piriti.

Descriverò più avanti altre possibili migliori utilizzazioni locali del minerale.

Miniere Grottacalda e Pietragrossa.

(C. Piazza Armerina; P. Caltanissetta).

La sera del 13 lasciai definitivamente Caltanissetta per andare a dormire a Castrogiovanni. Da qui la mattina del 14 in carrozzella (circa due ore e mezza di viaggio) mi recai a visitare la miniera Grottacalda, una delle più importanti dell'isola. Con la limitrofa miniera Pietragrossa sono esercite e di proprietà della « Société Générale des Soufres » e dirette dall'ing. G. Probati.

La miniera Grottacalda fornisce minerale molto ricco: quello che trovai alle discariche lo era poco meno, all'aspetto, del minerale di Tallarita: ganga calcarea dura, un po' marnosa, intercalata abbondantemente da zolfo ben cristallizzato, giallo citrino. Tenore medio dal 40 al 50 %; ma se ne potrebbe separare a scelta

una parte notevole anche col 60 %. Rende agli apparecchi a vapore 26-27 % di zolfo, ai forni 19 a 20 ed ai calcaroni 17.5-18.5.

Molto ricchi gli sterri, che vengono, al solito, impanottati e fusi con gravi perdite.

Il minerale così ricco proviene dal Pozzo Santa Rosa e dal 3° livello del Pozzo Grande, e costituisce circa i due terzi della produzione. Il resto di questa miniera e quello che proviene da Pietragrossa è più povero, del tenore medio di circa 30-35 %, con la resa del 15 % ai forni Gill, del 14 ai calcaroni. E' intrattabile agli apparecchi a vapore. Ma anche di questa frazione gli sterri sono ricchi, per la ragione più volte ripetuta della durezza della ganga.

Produzione media delle due miniere circa tonn. 24 mila a 26 mila annue di zolfo fuso; a diventerà molto maggiore quando saranno compiuti i lavori di miglioramento in corso.

La miniera Grottacalda è alla distanza stradale di km. 22 dalla stazione di Assoro, dove si trasporta lo zolfo fuso al prezzo di lire 7.35 per tonnellata. Tra due anni si attiverà la nuova ferrovia Assoro-Piazza Armerina, si avrà la stazione in miniera ed il trasporto si ridurrà a pochi centesimi.

La stazione di Assoro dista da quella di Catania, dove si abbassa, km. 69.

Il metallo. — Ne ho sentito parlare qui la prima volta e qui l'ho conosciuto. Si dà questo nome in tutte le miniere di Sicilia al prodotto d'incrostazione che nella fusione si ammassa al fondo dei calcaroni e dei forni Gill. Dopo il raffreddamento si trova una massa solida, dello spessore che dopo due o tre fusioni può variare da cm. 30 a 40 per tutta la superficie dell'apparecchio. Questa quantità cresce se la fusione non procede regolarmente, a causa d'eccessivo aumento di temperatura.

E' una massa quasi del tutto compatta, alquanto pesante, di solito grigiastra, ricca di zolfo e contiene solfuro di ferro.

Se vi si avvicina una fiamma brucia, ma non geme solfo affatto o molto poco; è quindi una delle cause di maggiori perdite della fusione; perchè ritornando a trattarlo fornisce relativamente quantità limitata di zolfo, senza dire della perdita di mano d'opera.

Invece nell'industria del minerale di zolfo per la preparazione dell'acido solforico potrebbe acquistare un'importanza grandissima, perchè il suo zolfo libero si utilizza completamente

Castrogiovanni.

Da Grottacalda a Castrogiovanni, ma sul versante opposto allo stradale che si percorre, nella catena di colline che si susseguono, giacciono allineate molte altre miniere, cioè Fioristella e Ramati, con minerale ricco, Mezzogiorno, De Vincenzo, Severino, Caliato, del cui minerale ho comunicato avanti i risultati d'analisi, Mezza Salma, Sant'Agostino, Salerno. Da queste contrade, tra due anni, quando entrerà in funzione la nuova via ferroviaria sudetta, si potrà mettere in commercio, con facilità di trasporto, una quantità notevole di minerale, del tenore delle piriti, capace d'alimentare moltissime fabbriche.

Trascorsi la notte a Castrogiovanni. Quale importanza ha questa città per i vari studiosi delle cose di Sicilia! Posta in cima al suo bel monte (m. 997 sul mare), che con quello della vicina Calascibetta è perfettamente isolato nel centro dell'isola, da qui lo sguardo può spaziare liberamente su quasi tutta l'attuale regione solfifera, in mezzo allo svolgersi d'un grandioso ed incomparabile panorama. A nord sono alte giogaie che vanno dall'Etna ai monti Nebrodi, alle Madonie: formidabile baluardo che toglie la vista del vicino mar Tirreno, ed al quale si è arrestata la ricerca dello zolfo, malgrado le tracce manifeste che se ne incontrano più oltre dapertutto. Da quei monti alle marine di Girgenti e di Catania, che l'occhio discerne, è un continuo avvicendarsi in tutte le direzioni di opulente colline e valli, che danno l'aspetto come d'un oceano le cui turgide ed ampie onde si siano ad un tratto solidificate. E qua e là dovunque splendono al sole creste bianche, o quasi, di monti: ivi è zolfo trovato e coltivato o da ricercare ancora, per un'estensione che si perde dove la terra cede il posto al mare.

Guardando da quella città lo spettatore non può fare a meno di domandarsi: dove sono le distanze che potrebbero rendere inattuabile la nuova industria? dove le difficoltà vere di trasporto?

Ma queste distanze e queste difficoltà purtroppo esistono in alcuni siti per ora, a causa della poco cura che hanno avuto gli uomini per fare sparire anche qui, come è avvenuto altrove, quelle poche e brevi interposte dalla natura, e far raggiungere il vero valore a tutti i tesori che abbondano in queste contrade: tesori di minerale come di frutti della terra, tesori d'ingegno d'uomini come d'attività individuale, se tutto fosse bene coltivato e disciplinato.

La mattina del 15 mi recai alla vicina stazione Villarosa; da qui, su un carro, al paese sovrastante; e da questo su vettura bardata alle

Miniere S. Giovannello, Pagliarello e Respiga.

(C. Villarosa; P. Caltanissetta).

Miniera San Giovannello. — Consta delle tre sezioni: Bartuccelli, esercita dai signori Sillini, Sgrò e Trombadoro; De Simone, esercita dai signori Broccolo, Deni e Morelli; e Marcatello Sarmentaro, esercita dai fratelli Termini.

Nella sezione Bartuccelli il minerale è a ganga calcarea dura. E' abbastanza ricco e circa un terzo della produzione si può separare facilmente, per cantieri o a scelta, del tenore delle piriti di ferro.

Tripoli ingallonato. — Lo impoverisce la presenza di molti pezzi di tripoli rivestiti da uno strato sottilissimo di zolfo in corrispondenza della frattura, che ne sono del tutto privi nella massa, e perciò gli si dà quel nome. E' facile a riconoscersi da persona esperta.

S'incontrano inoltre nelle discariche molti pezzi d'argilla o marne contenenti piccolissime quantità di zolfo, dei quali si dovrebbe evitare l'estrazione, di certo non remunerativa.

Resa media 18 %. Produzione circa tonn. 7500 annue di zolfo fuso.

Nella sezione De Simone il minerale è un po' più povero, difatti la resa è del 16 %; ma da esso se ne può separare una frazione direttamente commerciabile. Produzione circa tonn. 5000 annue in zolfo fuso.

E' più povero ancora, perchè vi abbondano più le marne e le argille, nella sezione Marcatello. Resa 14 % e produzione quasi pari alla precedente.

Lo zolfo si trasporta alla stazione di Villarosa, distante km. 7, dei quali quasi km. 2 per via mulattiera ed il resto per via stradale, col costo complessivo di lire 4.60 per tonn., che si potrebbe ridurre a lire 3.80 prolungando fino alla miniera la strada rotabile; ed a lire 3 circa, stabilendo l'accordo con l'esercente la soprastante miniera Pagliarello per l'uso comune di quella tramvia Dalla stazione di Villarosa a Catania km. 101.

Gruppo Pagliarello e *Respiga.* — Non mi rimase tempo per visitarlo, volendo ritornare la sera a Palermo. Mi limitai a raccogliere qualche notizia nella miniera San Giovannello.

E' il gruppo più importante della regione, di proprietà della casa ducale di Villarosa; ed è esercita in massima parte dalla Società anonima « Sichelia ».

Il minerale ha quasi il tenore della San Giovannello Bartuccelli, essendo eguale la resa media, cioè 18 %. Da esso, pure per cantieri, o a scelta, si potrebbe separare un terzo o poco più della produzione del tenore delle piriti.

La produzione di tutto questo gruppo può raggiungere tonnellate 20,000 annue di zolfo fuso.

Dista dalla stazione Villarosa circa km. 8; ma tra due mesi entrerà in esercizio la tramvia a vapore sudetta, che collegherà miniera e stazione, e farà discendere il trasporto a lire 2-2.50 la tonnellata.

Si trovano nei dintorni altre miniere per ora di piccola importanza.

Valle dell'Imera settentrionale.

E prima di lasciare tutta questa interessante zona mineraria della regione centrale della Sicilia richiamerò l'attenzione sull'importanza grande e nuova che essa potrebbe acquistare, sia per la soluzione della crisi attuale, sia per il movimento industriale che potrebbe derivarne, se si completasse la già progettata linea ferroviaria, detta delle due Imere, vera bisettrice dell'isola.

Sono circa km. 60 di strada ferrata da costruire, su un terreno non molto disagevole, dalla stazione d'Imera a quella di Bonfornello; ma quale plaga non verrebbe aperta al lavoro industriale ed al consumo di minerale di zolfo!

Lungo la valle dell'Imera settentrionale sono forse le più copiose e migliori acque sorgive che vanti la Sicilia — basti rammentare quelle voluminose ed oramai celebri di Scillato — e quivi perciò potrebbero sorgere quante fabbriche si volessero sia d'acido solforico sia di prodotti che ne fanno consumo: di perfosfati, come di soda Le Blanc, d'acido citrico e tartarico, come di alcool dai cereali, ecc.; produzione tutta che, assieme al minerale di zolfo

del centro della Sicilia troverebbe facile sbocco nei vicini porti del Tirreno.

Nè mancherebbe altra materia prima da lavorare o mettere in commercio: sul fianco delle Madonie che costeggia il fiume sono i migliori giardini che si possano immaginare; dove boschi d'agrumi si alternano con quelli d'ulivi, o di mandorli, o di nocciuoli, o di pistacchio, o di meli, o di altri alberi fruttiferi.

Nè mancherebbe nemmeno la mano d'opera: sulle varie terrazze di quei monti o dei loro speroni giacciono centri di popolazione molto importanti, come Gangi, le due Petralie, Polizzi, Caltavuturo, Collesano, per citare i principali, una volta prosperi, ora condannati alla miseria ed all'abbandono dei propri abitanti, che in massa emigrano, a causa dell'isolamento ferroviario in cui sono rimasti.

E però quante linee potrebbero riuscire più utili e più remunerative di questa?

Acque d'eduzione.

Nessuno ha tentato finora d'utilizzare le acque che vengono edotte dalle miniere, pur essendo nota la grande deficienza di acqua che si lamenta in alcune regioni della Sicilia per l'agricoltura e per la fondazione di stabilimenti industriali.

Quale sia il volume di queste acque non è facile immaginarlo. Non di tutte le miniere che visitai pensai in tempo a raccoglierne i dati, ma basteranno alcuni esempi per considerare il resto.

Alla miniera Passarello se ne educono mc. 27 per ogni ora e per tutte le 24 ore del giorno.

A quella Lucia mc. 14.4 ogni ora per 8-12 ore al giorno, secondo la stagione.

Alla miniera Mandrazzi mc. 300 al giorno [1].

Alla miniera Trabonella invece se ne estrae poco, cioè mc. 20 a 30 nelle 24 ore [2]; ed è questo certamente uno dei migliori e principali pregi che essa presenta.

Alla vicina miniera Stretto Giordano, che raccoglie, come ho

[1] Qui si trova molta acqua sorgiva buona per caldaie, proveniente dalle soprastanti miniere esaurite, ed inoltre due pozzi.

[2] Ivi si può disporre dell'acqua del fiume Jmera, che è continua, tranne in qualche anno di grave siccità estiva.

detto avanti, tutte le acque di quel bacino solfifero, se ne estraggono mc. 90 ogni ora! Il funzionamento però dell'apparecchio non è continuo: ordinariamente tre ore lavora e tre ore riposa; e varia la quantità secondo la stagione, come di solito.

Alla miniera Grottacalda ([1]) se ne educono in media per tutto l'anno circa mc. 3 all'ora ed altrettanto a Pietragrossa.

Dalla « Rivista del servizio minerario » risulta che nell'anno 1905 se ne edussero in tutto il distretto mc. 3,459,788 (pag. 46); nel 1906 mc. 3,947,977 (pag. 54); e nel 1907 mc. 3,328,222 (pag. 35).

Nel mio viaggio non ebbi in alcun modo tempo e mezzi per analizzare queste acque, anche qualitativamente. All'aspetto sono tutte più o meno torbide per fango e detrito di zolfo; alcune emanano odore d'idrogeno solforato, spesso leggerissimo; altre, ma relativamente poche, hanno sapore un po' salato.

La sedimentazione in bacini e la filtrazione successiva attraverso sabbia toglierebbe il materiale in sospensione; la conoscenza della composizione chimica indicherebbe poi il modo di correggere ciò che per avventura potrebbe trovarsi in eccesso e gli usi tecnici ai quali si potrebbero destinare, cioè ai campi e agli stabilimenti industriali, ovvero agli uni ed agli altri assieme.

III.

Giudizio sullo stato attuale dell'industria solfifera.

Volendo formulare l'impressione provata visitando questa grande inferma che è l'industria solfifera, dirò che i fenomeni di grave arresto circolatorio si osservano soltanto nell'apparato che chiamerò centrale: porti e stazioni ferroviarie; ma non arrivano alla periferia, cioè alle miniere.

Tutt'altro anzi! Qui dovunque è un affaticarsi per eseguire nuovi impianti di pozzi a trazione meccanica di minerale ed acqua, e di piani inclinati; dovunque lavori di avanzamento e miglioramento nei trasporti con tramvie a vapore e funicolari.

Osservando questi lavori non si può evitare di subire, per poco, la gradita illusione che nel mercato ci sia non pletora ma defi-

([1]) Nei dintorni si trova molta acqua sorgiva, sino a circa mc. 20 all'ora, utilizzabile per le fabbriche locali d'acido solforico o per altri stabilimenti industriali.

cienza di zolfo; e che il mondo industriale ne richieda d'urgenza più di quanto non se ne produca.

A che cosa è da attribuire questo interessante fenomeno, dirò così, di spensieratezza; e non di siciliani soltanto, poichè è noto a tutti che gran parte dell'industria solfifera è nelle mani di continentali?

Non è facile definirlo.

Alcuni penseranno forse che crisi di zolfo se ne sono avute spesso e molto gravi e si sono sempre superate; e non vanno a cercare se erano da attribuirsi ad indisciplinatezza dei negozianti, ovvero a limitazione del mercato. Si supererà dunque anche questa!

Altri diranno invece: ci occuperemo della crisi quando ci saremo veramente arrivati!

Perchè, è inutile nasconderlo, per i grandi esercenti della miniere oggi anzichè crisi, si ha uno stato relativo di benessere.

Non vendono essi difatti subito, e senza fastidi, ed a caro prezzo tutto lo zolfo che producono? Che il compratore si chiami Consorzio, e non con altro nome qualunque; che questo zolfo esca dall'isola o vi resti ad ingombrare i porti e la rete ferroviaria: di tutto ciò non hanno il dovere di accorgersi e mostrano difatti molti di non accorgersene. In quanto ai proprietari poi in generale sono troppo abituati da anni ed anni a non occuparsi di nulla per potersi impensierire ora di un avvenire più o meno lontano, qualunque potrà essere.

E' doloroso pure constatare come nessuna preparazione si trovi per l'eventuale avviamento di un'industria razionale, sia quella che io propongo o altra possibile qualunque. Invano cerchereste nelle diverse miniere accanto allo studio dell'ingegnere, ricco sempre di rilievi ben fatti, anche un semplice tavolo di lavoro od un reagentario per il chimico; e soltanto in questi ultimi tempi, e per la prima volta, la « Societé génèrale des Soufres » ha sentito il bisogno di far sorgere un piccolo laboratorio proprio di analisi nei locali di amministrazione a Palermo. Nè l'esempio ha avuto ancora seguito.

Nella miniera Tallarita ebbi occasione di conoscere due bravi giovani diplomandi, che avevano completato il loro corso di studi presso la Scuola mineraria di Caltanissetta, pieni d'intelligenza, come di desiderio d'apprendere. Nei tre anni d'insegnamento subito

non avevano mai visto eseguire una determinazione di zolfo nel minerale; ma, come per coimo d'ironia, avevano appreso a determinare lo zolfo nelle piriti! Degno *pendant* questo fatto della fabbricazione dell'acido solforico in Sicilia per mezzo delle piriti di Spagna!

A tutta questa generale deficienza in analisi vedremo più avanti che ho trovato facile ed efficace rimedio.

Accennerò ancora una difficoltà giuridica che ho sentito ripetere da molti, ed è che a causa della legge sulla proprietà mineraria in Sicilia ogni miniera è di proprietà privata, ed il gabelloto che l'esercisce paga al proprietario l'affitto in zolfo, cedendo dal 15 al 20 ed in una miniera sentii dire perfino il 32 % della quantità di zolfo fuso prodotto. Per evitare che egli possa commettere delle frodi è obbligato per contratto a fondere sul posto il minerale; e non può quindi nè trasportarlo altrove per la fusione medesima, nè tanto meno venderlo. Per fare ciò occorrerebbe modificare i contratti col consenso dei proprietari gabellanti, impresa da tutti giudicata difficilissima per trattative private. Infatti la proprietà di una miniera è suddivisa spesso tra un numero notevole di persone, talvolta ignoranti, sempre diffidenti; ed il dissenso di uno basterebbe a rendere inutile ogni buona intenzione degli altri.

Questa difficoltà potrebbe superarsi nell'interesse di tutti con l'intervento del potere legislativo, come vedremo nelle proposte che concreterò a fine della quarta memoria.

IV.

Conclusioni sulla ricchezza del minerale solfifero.

Riassumendo per ora sulla interessante questione della ricchezza in zolfo del minerale nativo, da quanto ho esposto risulta dimostrato che tutte le regioni solfifere italiane forniscono notevole quantità di minerale a titolo di zolfo utile non inferiore a quello delle piriti ordinarie, alle quali perciò potrebbe fare la concorrenza direttamente nei mercati del mondo per la preparazione dell'acido solforico ed in generale dell'anidride solforosa, dopo averlo reso convenientemente a tenore costante e garantito nel modo che descriverò nella nota IV.

Difatti tra i giacimenti di Sicilia pigliando in considerazione solo quelli dei quali ho analizzati i campioni ricevuti, o che visitai personalmente, abbiamo riscontrato quella ricchezza media, e talvolta anche maggiore, in tutto, o quasi, il minerale estratto dalle importanti miniere Tallarita. Gibisa Ciavolotta e Grottacalda, e inoltre Orto del Signore; per altre abbiamo visto che rappresenta una parte più o meno notevole della produzione, e cioè di circa la metà nelle interessanti miniere Trabia. San Giovanello Pintacuda, Mandrazzi, Bambinello-Vodi Comune, oltre le minori Deliella e Fratepaolo; di circa la quarta parte nelle miniere Passarello, Arrigo, Ficuzza, Lucia, San Giovannello Lo Bue, Cozzodisi, Iuncio Testasecca, Caliato, San Giovannello Villarosa. Pagliarello, Respiga; mentre nelle rimanenti se il tenore di zolfo del minerale non supera o solo di poco il 30 per cento ed è quasi costante in tutta la massa, sono molto più ricchi gli sterri, in media non meno delle piriti, come a Giumentaro, Trabonella, Stretto Giordano, Iuncio Tumminelli, Iuncio Maurelli e Gessolungo.

E poichè queste miniere. di cui abbiamo oramai conoscenza diretta, sono sparse su tutta la formazione e forniscono non meno di due terzi della produzione annuale di zolfo, altrettanto è da ritenere per le rimanenti delle quali non ho potuto raccogliere notizie. Possiamo quindi affermare che ben più della quarta parte del minerale che si estrae annualmente in Sicilia ha il tenore in zolfo delle piriti ordinarie (40 a 50 %) ed anche maggiore; e di questa una notevole frazione viene rappresentata dagli sterri - materiale il più adatto e più economico per l'attuazione della nuova industria, se messo in commercio nella forma opportuna, come vedremo.

Risultati non meno degni di nota ho ottenuto con lo studio del minerale del Continente: dapertutto ho trovato una frazione più o meno grande dei campioni ricevuti per l'analisi del tenore in zolfo delle piriti ordinarie, che a Formignano e Sant'Apollinare rappresenterebbe quasi l'intera produzione, secondo le notizie che mi furono comunicate dai rispettivi direttori.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università.

Impiego del minerale di zolfo per la preparazione dell'acido solforico.

Nota III di G. ODDO.

(*Giunta il 15 settembre 1909*).

Struttura del minerale di zolfo e natura dei giacimenti solfiferi.

Studiando comparativamente i campioni di minerale di cui ho dato i risultati delle analisi nella Nota precedente, sono riuscito a raccogliere alcune peculiarità di struttura non osservate, per quanto io sappia, da alcuno finora, che, mentre presentano interesse per la tanto vessata questione sull'origine dei giacimenti solfiferi, ne potranno presto acquistare, a mio credere, non poco anche per lo sviluppo di quell'industria.

L'osservazione grossolana mostra subito una notevole differenza tra i campioni provenienti dalla Sicilia o dal Continente. I primi sono costituiti per la massima parte da zolfo cristallizzato, di bel colorito giallo citrino, più raramente amorfo, compatto, più chiaro (zolfo saponaceo), attaccato in quantità variabile, e sempre in modo irregolare, ad una ganga calcarea, saccaroide, bianca, o rossastra, o grigia azzurrognola, alquanto dura, a struttura trabecolare. I setti di solito non sono paralleli tra loro: per lo più convergono e si saldano in una direzione, mentre si dividono e suddivono nella parte opposta, come i rami d'un albero. Riscontrasi più di frequente la struttura così fatta nel minerale più ricco.

Nei pezzi che lo sono meno il calcare si presenta argilloso, di colorito grigio più o meno oscuro, secondo la quantità d'argilla che contiene, che dove è abbondante si spappola bene sotto un getto d'acqua. La struttura ora si mostra arborescente, e lo zolfo, cristallizzato o saponaceo, anche qui è intercalato in modo irregolare, come dentro cavità che è andato a riempire, lasciando sterile il resto; ora invece è a strati paralleli: gli strati di zolfo sono di solito molto più sottili di quelli calcarei e raramente d'una certa estensione. E' il minerale detto in Sicilia « soriato ». Se gli strati sono molto sottili e perfettamente paralleli talvolta sono privi di zolfo o quasi, ed è qualche straterello di marna che ne imita il colorito.

Finalmente in pochissimi campioni la ganga è bianco-ciucrea, granulosa, friabile, ricca di silice e più di zolfo, che si presenta saponaceo dove è rimasto come occluso, e cristallino dove la ganga diventa calcarea e mostra delle fratture.

In molti campioni poi laminette lucenti di gesso, sparse irregolarmente nella massa, e talvolta in notevole quantità, e qualche cristallo di celestina.

Prevale il tipo del minerale ricco a ganga calcarea arborescente nei campioni della regione meridionale della zona solfifera (Tallarita, Trabia, Passarello, Gibisa Ciavolotta, S. Giovannello Pintacuda etc.); prevale quello a ganga marnosa, arborescente o stratificata, in tutte le miniere della regione centrale dell'isola, cioè nell'importante gruppo a nord di Caltanissetta, che va da Giumentaro a Gessolungo: è minerale uniformemente povero, il più povero di tutto quello che ho potuto analizzare od osservare da vicino.

Finalmente il minerale a ganga friabile siliciosa si trova diffuso irregolarmente nella zona solfifera. In maggiore quantità l'ho constatato nei campioni di Deliella e Fratepaolo. Molto zolfo saponaceo ho trovato a Gibisa Ciavolotta, anche con ganga dura saccaroide.

Importante però è notare che, comunque costituito, nessuna delle non poco numerose varietà che ho avuto a disposizione ed ho osservato nelle miniere presenta tracce evidenti di avanzi di sostanze organiche, più o meno modificate o carbonizzate; e tutto lo zolfo che contengono è facilmente solubile in solfuro di carbonio, eccetto un po' quello saponaceo, e cristallizzato d'un bel colorito giallo citrino subito puro, anche quando si scacci il solvente e la ganga si mostri fortemente colorata; poichè è allora colorata da sostanze minerali inorganiche e non da bitume.

Ben diversamente si presenta tutto il minerale proveniente dal Continente italiano. Esso contiene sempre notevole quantità di avanzi di sostanze organiche, che nel minerale di Toscana sono anche pezzi di lignite, mentre è bitume in quello di Avellino e delle Marche e Romagna.

In queste due ultime contrade, più specialmente, colora in grigio oscuro tutta la massa, tanto che non vi si distingue affatto talvolta lo zolfo. Per un occhio inesperto, se un po' di polvere maschera

la lucentezza che possiedono, potrebbero sembrare dei pezzi di roccia inerte; ma se vi si avvicina una fiamma brucia molto zolfo. Esso però non geme, perchè diffuso nella massa a formare sottili strati che si alternano con quelli, pur essi sottili, della ganga, visibili meglio bagnando e lavando bene il campione; poichè allora il colorito giallo sporco dello zolfo rimane più distinto del bianco sporco della ganga. Talvolta lo zolfo, anzi che formare un intero stratorello, è sparso nella ganga in modo puntiforme; raramente vi è intercalato irregolarmente, ma mai a riempire delle trabecole paragonabili a quelle del minerale di Sicilia. Il calcare si presenta di solito pure stratificato dove è sterile.

Tutto lo zolfo del minerale del Continente, salvo in pochi campioni, ha aspetto amorfo o saponaceo, si scioglie molto più difficilmente di quello di Sicilia nel solfuro di carbonio, e cristallizza da esso colorato più o meno in grigio oscuro per il bitume che sempre trascina, anche quando vi è in piccola quantità.

Queste prime osservazioni m'indussero a studiare più oltre le peculiarità di struttura di tutti i bei campioni di minerale che aveva a disposizione. Impiegai per ora i seguenti metodi: *a*) faccettatura dei pezzi di minerale; *b*) estrazione dello zolfo per mezzo del solfuro di carbonio; *c*) distruzione della ganga per mezzo dell'acido cloridrico. Rimandai ad altro lavoro l'osservazione delle lamine al microscopio.

La faccettatura, in mancanza di un'adatta ruota piana da affilare, l'ottenni facilmente per mezzo di lime, agevolando il lavoro con frequenti lavaggi con acqua.

Riuscii ad estrarre lo zolfo dai campioni che aveva, della grossezza media di un pugno, immergendoli in CS_2 dentro vasi uniformemente cilindrici, compreso il collo, con turacciolo a smeriglio, di circa cm. 8 a 9 di diametro interno ed il doppio di profondità. Ogni 24 ore rinnovava il solvente, lasciava gocciolare bene il pezzo dentro il vaso stesso, lo lavava sempre a posto con un po' di solvente non usato, e ritornava a ricoprirlo di questo, avendo cura di evitare nei trattamenti la rottura dei pezzi, spostandoli il meno possibile. Dopo tre immersioni tutti i campioni di minerale di Sicilia avevano ceduto completamente il loro zolfo, eccetto uno a zolfo saponaceo di Gibisa Ciavolotta; e rimase sempre la ganga in unico pezzo, della forma che descriverò, salvo frantumazioni accidentali. Quelli del Conti-

nente invece richiesero più giorni; e qualcuno dopo due settimane conteneva ancora zolfo; ed i pezzi spesso si divisero come per tagli netti in straterelli diversi che o rimasero sovrapposti, o si separarono in parecchie fette di ganga, che non arrivai più a connettere.

Con l'ac. cloridrico il calcare si distrugge tenendo il campione immerso in acqua e versandovi, prima a poco a poco e poi in grande copia, l'acido. L'attacco riesce difficile specialmente nel minerale del Continente ricco, perchè lo zolfo protegge il calcare che riveste; ed anche dopo parecchie settimane e con soluziore concentrata di acido non è completo, o è talvolta anche appena incominciato.

Nella tavola I riporto in grandezza naturale alcuni dei più interessanti risultati ottenuti con la faccettatura. La fig. I è un campione di minerale di S. Giovannello Pintacuda. Lo zolfo ben cristallizzato vi è intercalato irregolarmente in bei cristalli gialli, la ganga, grigia azzurrognola, vi è arborescente. Se ne vede la riproduzione fotografica nella tav. II, 23.

La medesima struttura si trova nella faccia normale con questa, anch'essa limata, su cui poggia: la ramificazione della ganga qui vi è anche più evidente, ma ho trascurato di riprodurla.

Faccettando alcuni campioni di minerale povero a ganga marnosa di Caliato e di Gibisa Ciavolotta, i quali si presentano nell'insieme arborescenti, ma con la superficie rivestita da numerosi straterelli sottili d'argilla che la modellano, ho trovato che quando si è superato un certo spessore si riscontra una porzione di colorito bianco più o meno sporco, ramificata sul campo grigio dell'argilla, arrivata evidentemente prima dello zolfo, che ne rimane a distanza, a ricoprire il materiale di sostegno costituito sempre da calcare più o meno bianco ed arborescente.

La fig. 2 rappresenta il vero tipo del minerale stratificato o soriato di Sicilia, che di solito è tanto diverso da quello del Continente. E' un campione proveniente dalla miniera Giumentaro: vi si vedono strati spessi e sterili, grigi, di calcare marnoso, che si alternano con straterelli sottili di zolfo cristallino, e parecchie fratture pur esse riempite di zolfo. Se ne trova la riproduzione fotografica nella tav. III, 31.

Le fig. 3 e 4 riproducono un medesimo campione, molto interessante, proveniente dalla miniera Passarello. Secondo la faccia presentata dalla fig. 3 rappresenterebbe il tipo più bello di minerale soriato che si possa immaginare: strati di calcare, dello spessore quasi costante di circa mezzo centimetro, che si alternano con solchi profondi, tapezzati tutti da zolfo cristallino. Ma limando la faccia sulla quale poggia e quella a destra ho osservato che si ha in queste un'altra stratificazione ad angolo retto con la precedente, come mostra la figura 4, i cui strati paralleli si continuano attorno in tutto il pezzo. La fotografia che ne riporto nella tavola II, (P. I.) mostra bene l'interessante fenomeno.

La fig. 5 rappresenta il tipo generale del minerale del Continente: sono straterelli sottili di zolfo che si alternano con quelli pure sottili di ganga, attorno attorno, senza interruzione, salvo qualche spostamento di livello. Il campione proviene dalla Miniera S. Apollinare. Ne riporto pure la fotografia nella tav. III, 42. In questa e nell'acquerello ho bagnato le facce per farne risaltare, come ho detto, i colori.

L'estrazione con solfuro di carbonio fece apparire in tutta la sua eleganza quanto aveva fin qui intraveduto: dai campioni di Sicilia a ganga prevalentemente calcarea, di colorito bianco puro, o rossastro, o azzurrognolo rimasero scheletri continui, in massima parte arborescenti, i cui rami in qualche caso s' intrecciano come maglia, alcuni dei quali di meravigliosa fattura e bellezza.

Da quelli a ganga grigia marnosa rimasero talvolta degli scheletri anch'essi continui ed arborescenti, ma nei quali il sopragiunto rivestimento o riempimento d'argilla, dimostrato avanti, aveva talvolta alterate le forme del materiale primo sino quasi a mascherarle; o aveva cementato dei frammenti, lavoro quest'ultimo compito pure dal gesso, che però ha lasciato più inalterate le forme del calcare arborescente, rendendole anche più belle talvolta, quando vi compare soltanto in piccola quantità con minute ed isolate laminette cristalline. Più spesso il calcare marnoso o le argille si presentano stratificati: sono strati spessi di calcare compatto, sterile, tra i quali si trovano straterelli sottili, irregolari di zolfo cristallizzato e puro; sono anfrattuosità o lacune del calcare o delle argille colmate da zolfo sempre puro. Raramente gli strati sono così regolarmente alternati da far ritenere che la deposizione sia

avvenuta pure in modo alterno tra calcare e zolfo, o materiale che li ha forniti; mentre invece tale regolarità si osserva nel materiale sterile; e si riceve quindi l'impressione che lo zolfo più spesso sia andato a riempire tutti gli spazi trovati liberi sia nei piani di frattura, dove potè penetrare, sia nelle anfrattuosità e lacune, come chiaramente mostrano le argille.

Finalmente i campioni di minerale granuloso lasciarono uno scheletro irregolare, che si riduce spesso in piccoli frantumi.

Ben diversi risultati ottenni col minerale del Continente; in tutti i campioni si riscontra parallelismo, e talvolta nella forma più bella che si possa immaginare, di straterelli sottili di mm. 1 e più di calcare che, asportando lo zolfo, rimangono sovrapposti, lasciando uno spazio quasi uguale, e che in molti campioni si possono separare l'uno dall'altro completamente. Talvolta questa separazione avvenne durante l'estrazione dello zolfo, per cui rimasero soltanto moltissime laminette di ganga che non riuscii dopo a sovrapporre. Tra i molti campioni trattati in nessun caso ottenni come residuo uno scheletro arborescente paragonabile a quelli così comuni in Sicilia.

Nelle tav. II e III do la riproduzione fotografica di alcuni di questi pezzi, che qui illustrerò brevemente, aggiungendo per ciascuna miniera notizie di altri scheletri che ho potuto preparare, se presenteranno alcunchè di nuovo su questi altri.

Miniera Trabia. — Ho detto che le tre varietà di campioni ricevuti avevano la grossezza di circa un uovo di gallina. Ne ho potuto quindi trattare molti pezzi, circa 25, in quattro riprese. In essi si trova come istoriato nel modo più evidente tutto il processo di formazione che ho descritto sopra.

Bellissimi scheletri e quasi uguali sono quelli lasciati dai pezzi della sezione Grande che vengono fusi a vapore. Come mostrano bene le fig. 6, 8 e 9, e la 7, che è il campione della fig. 6 visto in sezione trasversale, mentre prima era per diritto, sono tutti arborescenti, a rami per lo più appiattiti, che si ripiegano più volte su se stessi ad angolo, formando numerose trabecole. Hanno colorito d' un bel rosso carneo; la superficie è tutta rivestita da granuli puntiformi, che spesso saldandosi ne rendono più delicata l'arborescenza. La parte assile dei rami è di colorito più chiaro ed ha l'aspetto di calcare compatto saccaroide. In qualche campione vi si trova unito del cai-

care bianco cristallizzato mamellonare, che si modella talvolta sul precedente o ne riempie le trabecole, formando qualche geode. Con una lente d'ingrandimento non vi si distingue alcun tipo morfologico, al microscopio si trova un ammasso di grossi romboedri esagonali birifrangenti, che si mostrano ora aggruppati in bellissimi ciuffi (nei granuli), ora arborescenti.

Il calcare bianco si presenta in cristalli uguali, ma senza ramificazioni. E' avvenuta quindi la spatizzazione di tutto il materiale di sostegno.

Gli scheletri dei campioni della medesima sezione che sono meno ricchi di zolfo e vengono fusi ai calcaroni e forni presentano tutti più o meno la forma arborescente, per quanto modificata. In alcuni pezzi è soltanto più ispessita (fig. 10), in altri si trova che il calcare, di colorito roseo, sempre arborescente e granuloso, ha le trabecole in parte libere, in parte ripiene di calcare argilloso grigio; talvolta risultano da diversi frantumi del calcare arborescente e granuloso cementati da un calcare marnoso, ovvero il rivestimento marnoso è stato tale che le trabecole si sono molto ristrette, il colorito roseo è quasi scomparso e del primitivo scheletro non resta che la struttura arborescente presa nell'insieme. Nei casi in cui questa sovrapposizione di strati marnosi è notevole capita di vedere assieme una stratificazione che segue di solito, dove può, l'evoluzione dei rami primitivi.

Gli scheletri della sezione Sofia presentano la più grande diversità: ora sono delle forme dendritiche rosee, nelle cui trabecole è arrivato soltanto un po' del calcare bianco sopradescritto, calcare che in altri pezzi è predominante; ora sono frantumi dendritici rosei, cementati da gesso ben cristallizzato, come mostra il campione della fig. 11. nel quale i due piccoli frantumi laterali, dendritici e rosei, sono uniti dal pezzo centrale, che è tutto gesso cristallizzato; ora invece sono forme dendritiche le cui trabecole sono riempite da marne, o sono costituite esclusivamente da marne azzurrognole, che in un pezzo ho visto formato da bei straterelli paralleli, rimasti uniti dopo che ne asportai lo zolfo.

Miniera Tallarita. — In questa miniera, contigua alla precedente, come sappiamo, gli scheletri risultano anch'essi da calcare di colorito rosso carneo, ramificato, ma in modo tale che i rami nel deviare sempre ad angolo si saldano con quelli vi-

cini e vengono a costituire come un insieme di figure poligonali o losanghe, di cm. 1 a 2 di diagonale, riempite in gran parte dal calcare bianco saccaroide, descritto sopra, con dei grandi vacuoli in mezzo, come mostrano il campione delia fig. 12 e l'altro più ricco della fig. 13.

Gli scheletri dei campioni di minerale ricco (fusi a vapore) e meno ricco (fuso ai calcaroni e forni Gill), che possiedo presentano tutti analoga costituzione; differiscono soltanto perchè nei primi il riempimento delle trabecole col calcare bianco saccaroide è stato più limitato. L'osservazione con una lente ed al microsco pio danno i medesimi caratteri che per la Trabia.

Nei piani della miniera nella visita fatta vidi pure del materiale grigio marnoso, dove molto probabilmente saranno riprodotte tutte le altre forme di transizione della ganga, riscontrate nella miniera precedente.

Passarello. — Mi erano rimasti soltanto tre piccoli pezzi del minerale così detto soriato, oltre quello interessante faccettato della fig. 14, di cui diedi avanti la descrizione e che volli conservare come tale.

Lo scheletro risulta da straterelli di calcare bianco azzurrognolo, che si alternano con quelli di calcare bianco saccaroide cristallino, ed in due direzioni normali tra di loro. In una lo spessore dello strato grigio è di mm. 3 a 5 e un po' più del bianco: nell'altro avviene il contrario, fig. 15 e 16.

Con una lente ed al microscopio la solita spatizzazione in massa.

Gibisa Ciavolotta. — Aveva molto materiale a disposizione e ne ho potuto preparare diversi pezzi. Anche qui troviamo, come a Trabia, tutta la serie dei vari processi di formazione, come mostrano le fotografie che riporto.

Nella fig. 17 è riprodotto un bellissimo scheletro calcareo arborescente, quasi spugnoso, di colorito tra il rosso e l'azzurrognolo, lasciato da minerale molto ricco; nella fig. 18 quello di un campione ancora più ricco, pur esso arborescente e spugnoso, di colorito bianco e rosso azzurrognolo. Campione ancora più ricco era quello della fig. 19, ma lo zolfo vi era quasi tutto alio stato saponaceo, e dopo una settimana d'immersione ve n'era rimasto ancora non disciolto. Lo scarso scheletro risulta di due parti, una roseo-azzurro-

gnola costituita come da una poltiglia marnosa che è stata cementata più che altro dallo zolfo che vi è arrivato, ed è la sovrastante a destra; ed il resto da calcare bianco, sottilissimo, al quale era attaccato più specialmente lo zolfo saponaceo.

In alcuni pezzi ricchi, sempre a ganga arborescente rosea azzurrognola e spugnosa, il calcare bianco di nuovo arrivo forma delle grosse incrostazioni bianche mamellonari, tutte ben cristallizzate. Con una lente ed al microscopio i soliti caratteri. Le fotografie 20, 21 e 22 mostrano il passaggio graduale quasi dal minerale a ganga spugnosa arborescente allo stratificato; difatti il primo campione, di colorito grigio chiaro, è ancora arborescente; ma l'arborizzazione è stata ricoperta da più strati visibili di calcare argilloso e son rimasti dei vacuoli, dove potè trovar posto lo zolfo; e la forma arborescente risulta quindi soltanto dall'insieme, perchè nelle singole parti è sparita. Il secondo campione è costituito da frantumi di materiale della stessa natura del precedente, che sono stati cementati da argilla e basta un getto d'acqua per scomporlo in diversi pezzi. Il terzo infine di calcare fortemente argilloso, bene stratificato, ma quasi sterile, malgrado parecchi straterelli avessero quasi il colorito dello zolfo, di cui ve n'era soltanto un po' infiltrato nei pori.

S. Giovannello Pintacuda. — Questa miniera mi ha fornito, dopo Trabia e Tallarita, i più begli scheletri e tutti arborescenti; basta guardarne le fotografie 24 e 25. Risultano da laminette ora sottili, ora più spesse, di colorito bianco o azzurrognolo, che si saldano in alcune direzioni, si biforcano in altre, dove distanti e dove vicine tra loro, con parecchi cristallini di gesso, lasciando spazio maggiore o minore per lo zolfo, e da ciò soltanto la differenza di ricchezza dei singoli campioni presi in esame. Nella fig. 26 riporto la maschera, dirò così, in zolfo di tali forme: è un pezzo ricco di minerale, che tenni per più giorni immerso in acido cloridrico, prima diluito e poi concentrato. I vani lasciati dal calcare ne riproducono la forma ramificata che aveva, dandone la controprova. Nei pezzi poveri il riempimento anzichè con argilla è stato qui compito dal gesso, che ha rispettato più la forma arborescente, ancora riconoscibile.

Al microscopio la solita spatizzazione generale con ramificazione, e molti cristalli di gesso.

Fratepaolo. — Bellissimi scheletri anche questi, di cui riproduco i due che ne potei preparare. Il campione della fig. 27 presenta un bel caso d'arborizzazione a rami spessi, di colorito generale rosso carneo. Alla superficie vi si riscontrano delle righe rilevate e delle cavità poligonali, che potrebbero attribuirsi a tipi morfologici. Quello della fig. 28 è un caso raro di ganga a straterelli paralleli e sottili, tra i quali rimasero sottilissimi spazii occupati prima dallo zolfo. Da una parte gli straterelli convergono, e anche si saldano, e soltanto in un pezzo più grande si potrebbe definire se si tratta di vera stratificazione o di una forma di arborescenza che la imita.

Con una lente d'ingrandimento ed al microscopio nulla di notevole.

Orto del Signore. — Trattai tre pezzi di minerale ricco, che lasciarono scheletri formati da tramezzi spessi anche cm. 1, spugnosi, di calcare roseo-grigio arborescente, rivestito da uno straterello molto sottile di calcare bianco saccaroide. Vedasi la fig. 29, dove lo spazio angolare, esistente tra le due brauche, era prima tutto riempito di cristalli di zolfo puro.

Deliella. — Erano piccoli pezzi: uno a ganga calcarea marnosa, che lasciò uno scheletro di colorito grigio, formato come da varii pezzi ispessiti di materiale arborescente, che è stato cementato da argilla, simili a quelli trovati a Gibisa Ciavolotta; un altro granuloso, molto piccolo, lasciò scarso scheletro, che al microscopio risultò costituito da piccoli cristalli quadrangolari, proprii delle marne.

Trabonella. — Me ne rimaneva un solo pezzo del materiale avuto per prepararne acido solforico. Lasciò uno scheletro marnoso grigio-chiaro, stratificato, come bucherellato. (fig. 30), rivestito in qualche punto da calcare bianco saccaroide romboedrico. Gli strati sono costituiti esclusivamente dalla marna, che al microscopio risulta da piccoli cristalli prismatici quadrangolari.

Giumentaro. — Ne trattai due campioni. Il primo, che era un pezzo molto grosso, per cui fu usata una grande boccia a largo tappo smerigliato, lasciò uno scheletro (fig. 32) in parte marnoso, grigio-chiaro, duro, trabecolare, in parte friabile che riempie porzione delle trabecole, mentre il resto venne colmato dallo zolfo. Il secondo invece lasciò uno scheletro (fig. 33) a strati spessi, di

marna grigia oscura, separati da apazii sottilissimi, non regolari, che erano prima occupati dallo zolfo asportato.

Caliato. — Ne trattai parecchi pezzi: da tutti ottenni scheletri marnosi, arborescenti, a tramezzi molto spessi, formati da piccolissimi straterelli d'argilla che ricoprono il tramezzo, come mostra la fig. 34. Lo zolfo si trovava non tra gli straterelli paralleli della ganga, che sono rimasti compatti, ma soltanto negli spazii trabecolari.

Bambinello e Vodi Comune. — Ne trattai due pezzi molto ricchi di zolfo, di cui uno nella grande boccia usata sopra. Lo scheletro di quest'ultimo andò in massima parte in frantumi, perchè le le lamine delle trabecole calcaree erano molto sottili. Nella fig. 35 do la riproduzione fotografica di ciò che rimase intero, che è meno della metà: sono laminette bianche e grigie rosee, di calcare che formavano anche bei geodi, talvolta alquanto grandi, e ampie lacune colmate da zolfo. Al microscopio la porzione grigia rosea presenta i piccoli cristalli quadrangolari caratteristici delle marne, e bei romboedri il calcare bianco. L'analisi qualitativa della porzione grigia diede molto calcio, alluminio, silice ed acido carbonico; poco magnesio, stronzio ed acido cloridrico; tracce di ferro, manganese, bario; ed inoltre sodio ed acido solforico. Il calcare bianco invece è tutto carbonato di calcio quasi puro, con leggere tracce di stronzianite. Nello scheletro riportato nella fig. 36 le trabecole bianche sono piene in parte da detrito marnoso rossastro, lasciano però molto spazio libero, che era tutto occupato dallo zolfo.

Riepilogando quindi nella regione centrale ed orientale della zona solfifera di Sicilia non abbiano trovato più quelle forme arborescenti di ganga calcarea quasi pura, che sono invece così frequenti nelle miniere della parte meridionale. Il minerale ricco, dove si trova, qui risulta di solito come di piccoli detriti o poltiglia che è stata cementata più che altro dallo zolfo.

Capone e *Sociale.* — Ho trattato diversi pezzi di minerale ricco, presi un po' dapertutto nella ricca quantità che ne aveva a disposizione: risultarono sempre scheletri di calcare grigio oscuro per residui di bitume, granulosi, a strati paralleli, alcuni separati da uno straterello completo di zolfo, altri no. Avvenne quindi che i primi li raccolsi in una serie di lamine isolate, con le quali non riuscii talvolta a ricomporre il pezzo intero.

Nel campione di cui do la fotografia nella fig. 37, dei tre strati da cui risulta il primo a sinistra è perfettamente libero dagli altri due; il secondo strato poi, pur essendo un unico pezzo rimasto sterile, è anch'esso alla sua volta stratificato, e sono strati di calcare soltanto.

Qua e là in alcuni pezzi si trova un po' di calcare bianco saccaroide, reso sempre però un po' oscuro dalla presenza del bitume. Al microscopio si presentano il primo come un insieme di piccoli cristallini quadrangolari; e quest'ultimo in grossi romboedri.

Lornano. — Erano piccoli pezzi a ganga calcarea argillosa. Si mostrano costituiti da marne stratificate, che contengono lo zolfo specialmente nelle anfrattuosità.

Cabernardi. — Scheletri di calcare marnoso, oscuro, stratificato, che sono rimasti in unico pezzo anche dopo l'estrazione dello zolfo, come mostra la fig. 38. Lo zolfo anzichè a costituire uno strato vi è cosparso irregolarmente, ed è difficilmente solubile. In qualche pezzo si trova attaccato alla massa grigia uno strato di calcare spatico, di un bianco sporco.

Formignano. — Ho trattato due campioni: uno durante l'estrazione si separò spontaneamente e senza alcuna frantumazione in una ventina di piccole fette di calcare granuloso grigio scuro, che non potei più ricomporre; l'altro anch'esso stratificato è quello di cui riporto la fotografia dello scheletro nella fig. 39. E' a strati paralleli sottili di calcare grigio oscuro, e tra alcuni di essi vi è qualche straterello incompleto di zolfo.

Perticara. — Rimasero scheletri di calcare grigio oscuro, a struttura stratificata, con numerosi spazii vuoti che erano riempiti di zolfo, come mostra la fig. 40. In un campione di cui riporto la fotografia nella fig. 41, queste cavità ed anfrattuosità erano tali da fargli assumere come l'aspetto arborescente. E' bastato però lavarlo per potervi distinguere nei singoli tratti il parallelismo regolare degli strati di calcare che lo costituiscono.

Al microscopio i soliti caratteri dei calcari marnosi.

S. Apollinare. — Mi ha dato gli scheletri più belli di minerale stratificato (fig. 43 e 44). Sono straterelli sottili da 1 a 2 mm. di marna grigia oscura, che rimangono sovrapposti, ma perfettamente distaccati l'uno dall'altro, perchè vi era in mezzo uno straterello quasi ugualmente spesso e completo di zolfo.

Questo riveste gli strati di calcare così completamente che dopo due o tre settimane d'immersione in acido cloridrico concentrato un pezzo venne pochissimo attaccato, come mostra la fig. 45, Anche tra i campioni di questa miniera trovai un pezzo in cui lo zolfo era distribuito in modo da dare allo scheletro residuale l'aspetto quasi arborescente (fig. 46); ma bastò pure lavarlo un po' per distinguervi la distribuzione regolare degli strati sottili di marna.

Le osservazioni che ho raccolte ci permettono, io credo, di definire in gran parte il processo di formazione dei giacimenti solfiferi.

Per quelli di Sicilia numerose ipotesi sono state emesse da poco meno di un secolo da molti che si occuparono della sua costituzione geologica. Sono fondate più su concetti aprioristici, anzichè su indagini metodiche; hanno lasciato perciò la interessante questione irresoluta, e nessuna influenza hanno esercitato nelle ricerche di nuovi giacimenti e nella coltivazione delle miniere.

Si possono dividere in due gruppi: secondo alcune lo zolfo si è formato nel sito stesso in cui trovasi, secondo altre lontano.

In minor numero sono queste ultime.

Nel 1826 Daubeny [1] ammise che il giacimento si fosse formato per sublimazione.

Nel 1832 [2] F. Hoffmann lo ritenne dovuto al vulcanismo, per cui vapori carichi di zolfo vennero sprigionati attraverso fessure delle rocce, e questo dove si depose rimase come zolfo nativo, se difeso dall'azione dell'ossigeno atmosferico, ovvero si ossidò a lungo andare in acido solforico, che passando con le acque su calcare diede gesso.

Nel 1845 I. Von Buch [3] accettò questa ipotesi, e, come a completarla, ritenne che le solfare fossero disposte lungo una fessura che dall'isola Pantelleria va all'Etna, che funzionerebbe da fumaiuolo.

L'accettò pure nel 1856 Ch. Saint-Claire Deville [4], studiando

[1] American Journal of Scien., a. Art., X, 243.
[2] Geognotisce Beobachtungen in Italien und Sicilien.
[3] Atti della VI riunione degli scenziati italiani, 1845, 566.
[4] Sull'origine del solfo nei giacimenti solfiferi della Sicilia.

comparativamente le emanazioni gassose dell'Etna e di altre contrade di Sicilia. Egli ammise che per un vulcano in eruzione la natura della fumarola può cambiare in diversi punti col variare della distanza dal focolare d'eruzione e col tempo; e che i depositi di salgemma, gesso, zolfo, lo sviluppo d'anidride carbonica e di idrocarburi sono le tracce di emanazioni antiche o recenti della Sicilia.

Nel 1865 Schwarzenberg [1] attribuì pure il deposito solfifero a sublimazione avvenuta a temperatura non inferiore a 420° ed alla sua condensazione dentro rocce, le quali nell'epoca in cui lo zolfo vi penetrava non erano perfettamente compatte, ma allo stato di poltiglia.

Nel 1892 G. Spezia [2] cercò di dimostrare che i depositi solfiferi son dovuti a sorgenti di acque mineralizzate, che produssero pure la celestina e la silice che li accompagna, e che la formazione sia di origine endogena ed indipendente da quella del gesso.

Finalmente nel 1906 [3] Reinitzer l'attribuì a zolfo, trascinato a vapore d'acqua, come l'acido borico nei soffioni, che si sviluppò durante i grandi fenomeni eruttivi compiutisi nel periodo terziario ed andò a riempire le fessure e le spaccature delle rocce sedimentarie poco compatte di calcare, marne e argilla, spesso conglomerate.

Le ipotesi che ammettono la formazione locale dello zolfo sono fondate su criteri scientifici diversi, secondo il materiale a cui attribuiscono la provenienza dello zolfo. Passandone pure in rassegna rapidamente le principali troviamo che nel 1835 C. Gemellaro [4] credette lo zolfo provenisse da organismi animali nello stesso modo che i depositi carboniferi da sostanze vegetali, ipotesi che viene riportata ancora in qualche trattato recente di chimica [5].

Nel 1838 Maravigna [6] l'attribuì all'idrogeno solforato proveniente dall'interno della terra, che attraversa le marne tenute in sospensione dalle acque e si decompone con l'aria, lasciando il deposito di zolfo nelle marne stesse.

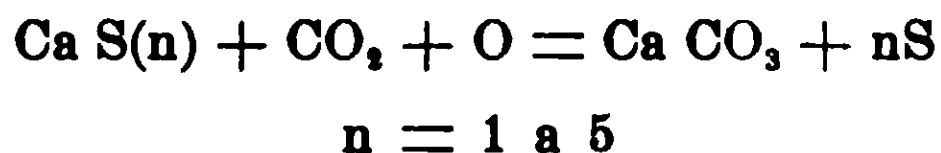
[1] Tecnologia dei prodotti chimici.
[2] Sull'origine del solfo nei giacimenti solfiferi della Sicilia.
[3] Atti del VI Congresso intern. di Chimica applicata, Vol. I. Sez. II, 489.
[4] Atti Acc. Gioenia di Catania X, p. 75.
[5] Erdmann, Lehrbuch v. anorg. Chemie, 1907.
[6] Comptes rendus VII, p. 304.

Nel 1843 A. Pallette [1] credette tale deposito dovuto alla decomposizione del gesso per azione delle sostanze organiche contenute nelle marne azzurre, sotto l'influenza dei fenomeni ignei ai quali fu sottoposta la Sicilia.

Nel 1863 Bischof [2] l'attribuì pure all'ossidazione dell'idrogeno solforato risultante dall'azione del vapore acqueo, o delle acque termali o anche dell'anidride carbonica sul solfuro di calcio formatosi nei banchi di gesso bituminoso che debbono esistere a certe profondità come deposito marino.

E nel 1871 anche lo Stoppani [3] pensò fosse dovuto alla ossidazione dell'H_2S, ed ammise che il giacimento solfifero della Sicilia rappresentava come un distretto geyseriano sulfureo, cioè un complesso di sorgenti, di emanazioni, di laghi sulfurei, nei quali il calcare sulfureo e lo zolfo si deponevano in diversi modi, come vediamo deporsi in diversi modi la selce ed i silicati nei varii distretti geyseriani.

Nello stesso anno, e nel successivo, Mottura [4], in uno studio esteso, mise avanti una nuova ipotesi secondo la quale la formazione del giacimento solfifero si riteneva dovuta non soltanto all'ossidazione dell'idrogeno solforato prodottosi a distanza, come si era ammesso fino allora, ma principalmente alla decomposizione in sito per mezzo dell'anidride carbonica e dell'ossigeno dell'aria di soluzioni di mono- e polisolfuro di calcio, che sorgenti termali provenienti dagli strati sottostanti dove si compiva la riduzione di gessi antichi ricchi di sostanze organiche portavano all'aperto dentro bacini e lagune. La seguente equazione rappresenta nella forma più semplice la reazione:

$$Ca\,S(n) + CO_2 + O = Ca\,CO_3 + nS$$
$$n = 1 \text{ a } 5$$

I gessi che accompagnano i giacimenti di zolfo credette in parte si fossero formati per azione dell'acido solforico prodottosi per ossidazione di H_2S sul calcare, in parte fossero d'origine ma-

(1) Ibidem. XVI, p. 997.
(2) Lehrbuch chem. phys. Geologie I, 861,
(3) Trattato di geologia III, 505.
(4) Sulla formazione terziaria nella zona solfifera della Sicilia. (1871) e Appendice (1872)

rina; ma in maggior parte li ritenne dovuti al solfato calcico contenuto in soluzione nelle sorgenti che alimentavano le lacune, che egli ammise esistessero nell'epoca solfifera.

Questa ipotesi è stata adottata da molti come tale o con alcune modifiche. L'accettò p. es. integralmente Dieulafait ([1]) nel 1883. Baldacci ([2]) nel 1886 la modificò, perchè ritenne tutti i gessi d'origine marina, e siccome essi sono quasi assolutamente mancanti di fossili, ne attribuì la riduzione a sorgenti endogene d'idrocarburi simili a quelle che attualmente si riscontrano vicino a Girgenti e Caltanissetta nelle maccalube, che dovevano avere un grandissimo sviluppo in quell'epoca. Avveniva quindi la formazione dei solfuri di calcio e di anidride carbonica nelle lagune medesime in seno alle cui acque si compiva la reazione sudetta, che dava origine a zolfo e carbonato di calcio.

Travaglia nel 1889 ([3]) ammise che la produzione locale di solfuro di calcio si dovesse attribuire invece a prodotti di decomposizione di resti animali depositati in fondo della laguna, o appartenenti a strati più sottostanti, come per es. il tripoli.

Vi è qualche ipotesi che cerca conciliarne parecchie assieme di queste, e così nel 1879 ([4]) Lasaulx ritenne che nelle formazioni solfifere della Sicilia si possano distinguere due periodi. Il primo cominciò col deposito di zolfo, calcare, o marna a strati, con processo analogo a quello che si compie attualmente a Tivoli. Tutto lo zolfo poi che si trova cristallizzato nelle cavità delle fessure crede sia di formazione recente, e vi è arrivato per sublimazione; perchè quando i bacini di deposito rimasero asciutti cessò la formazione a strati, ma continuarono le esalazioni solfuree.

Dirò finalmente che nel 1900 A. Stella ([5]) in una nota preliminare comunicò d'aver trovato in ricerche microscopiche che il minerale di zolfo (roccia a zolfo) contiene foraminifere assieme a radiolarie, e talora anche a diatomee, disseminate nella ganga calcareo-marnosa, nella quale ultima le diatomee in qualche caso diventano esclusive.

([1]) Comptes Rendus T. 97, p. 51.
([2]) Descrizione geologica dell'isola di Sicilia, 361.
([3]) I giacimenti di zolfo in Sicilia.
([4]) Neues Iahrb. f. Min. u. Pal. 516.
([5]) Sulla pres. di foss. microsc. nelle rocce a zolfo della formaz. gessoso-solfifera ital. Boll. Soc. Geol. It. 1900.

Le trovò pure nel minerale delle Marche e Romagna, quindi per quanto riguarda la genesi dei diversi giacimenti solfiferi abbiamo, egli dice « elementi d'origine *meccanica* e altri di deposito *chimico*, ma anche una porzione d' origine *organica* ». Rammentando poi che già da tempo è nota nella formazione produttiva di Sicilia la presenza di pesci di acqua salmastra e dolce, oltre alle filliti, dal complesso dei fossili del *tripoli* sottostante e dei trubi soprastanti conclude ammettendo che la formazione solfifera mostra una continuità d'ambiente ben maggiore di quanto si sospettasse.

Promise che avrebbe illustrato più ampiamente in altro lavoro queste ricerche; ma, per quanto io sappia, nulla è comparso più finora di lui con questo interessante indirizzo sperimentale.

I fatti nuovi da me raccolti fanno sgombrare anzitutto il terreno da molte di queste ipotesi. Ed invero per quanto concerne la ganga abbiamo visto che in molti ed interessanti giacimenti, e più specialmente quasi in tutti quelli della regione meridionale dell'isola essa è a struttura arborescente nel minerale ricco, anche quando al calcare primitivo si sono sovrapposti strati d'argilla, di gesso o di altro calcare. E' necessario quindi ammettere che si sia formata prima dell'arrivo dello zolfo. Cadono pertanto tutte le non poche ipotesi fondate sulla precipitazione o formazione simultanea della ganga e dello zolfo, proveniente questo da ossidazione dell'idrogeno solforato o da decomposizione lacustre di soluzione di solfuri; e fra tutte rammenterò che cade pure l' ipotesi del Mottura, la quale ha trovato sin'oggi [1] così largo e dirò anche prima di ora, secondo me, ingiustificato seguito tra gl'italiani. Difatti senza venirne ad una minuziosa disamina, diventata oramai inutile, basterà chiedersi soltanto in quali delle miniere del mezzogiorno, che sono fra le più ricche, si trovò sempre la disposizione stratigrafica regolare che esigeva quella ipotesi? Come mai si potè asserire che la ricchezza del minerale di Sicilia non superasse il 50 %, come esigeva pure la stessa ipotesi, quando, proprio al tempo in cui Mottura pubblicava ciò, le miniere Virdilio e Mintina ne davano così ricco in massa da determinare gravi crollamenti interni per la soverchia friabilità che presentava? Quante lagune e lagunette e

[1] La Scuola Mineraria di Caltanissetta ha fatto ristampare questo anno le sue due memorie.

quante sorgenti di acque solfuree non si sarebbe dovuto ammettere per giustificare il grande numero di giacimenti lenticolari di tutta la formazione; e dove mai si son riscontrate le tracce solfuree del percorso di queste correnti?

Per quanto concerne lo zolfo che andò a riempire tutte quelle forme arborescenti e tutto il materiale che incontrò, nei numerosi campioni che ho analizzati e studiati, ricchi o poveri, asportandolo con solfuro di carbonio e filtrando cristallizzò subito puro anche quando venne scacciato per distillazione tutto il solvente, come ho detto avanti. E' necessario quindi ammettere che soltanto eccezionalmente si trovi in Sicilia allo stato bituminoso, come p. es. alla miniera Giona; e che nel caso generale non si sia formato localmente per riduzione del gesso con sostanze organiche, ma vi sia arrivato dagli strati sottostanti per distillazione, più raramente semplice (sublimazione), in genere a vapore acqueo, a causa della notevole volatilità a vapore che esso presenta [1].

Per quali reazioni o processi in quegli strati più profondi ai giacimenti si sia messo zolfo in libertà non interessa saperlo per definire la natura dei giacimenti stessi; nè credo si possa riuscire a definirlo. Potrà essere stato un solo, come la dissociazione dell'idrogeno solforato proveniente dall'azione dell'acqua o vapore acqueo sul solfuro formatosi per riduzione del gesso con sostanze organiche o altro; ovvero la sua combustione incompleta secondo la nota equazione:

$$H_2S + O = H_2O + S;$$

ovvero la nota reazione alquanto variabile con le condizioni tra H_2S e SO_2:

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S_3;$$

ovvero la dissociazione di solfuri metallici per azione del calore; e non è da escludere del tutto anche quella del solfato di calcio stesso, tenendo conto che siamo in una regione vulcanica, e della temperatura enormemente elevata che ivi si può avere; ovvero per parecchie di queste reazioni assieme.

Userò perciò anch'io l'espressione generale « formazione ignea o vulcanica » per comprenderli tutti, senza nessuna adottarne in

[1] Vedi il lavoro di Reinitzer citato avanti.

modo esclusivo e nessuna volerne eliminare con vedute aprioristiche.

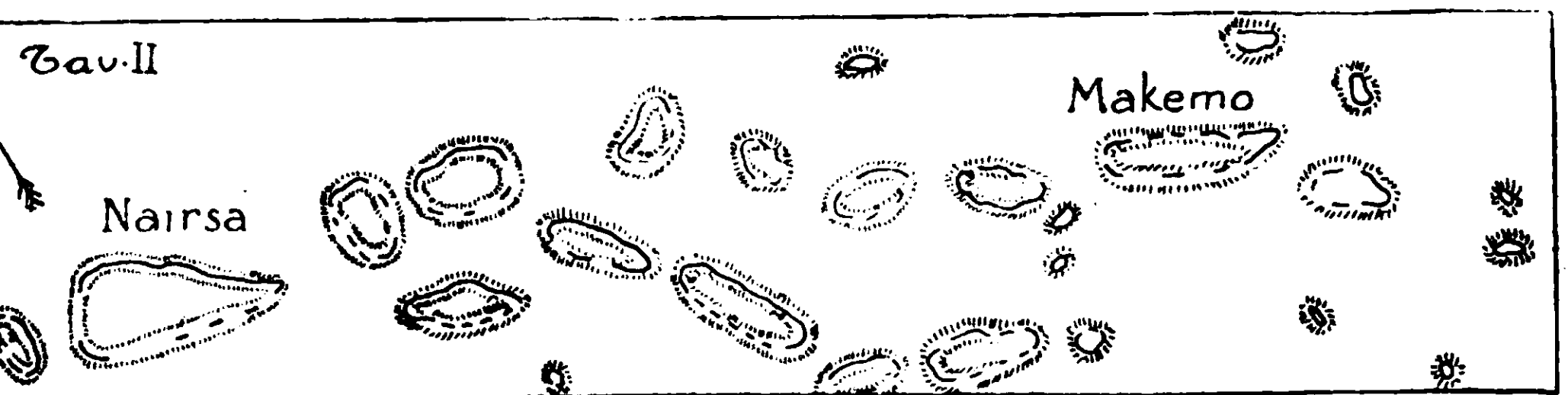
Si viene così a dimostrare vero il gruppo di ipotesi che avevano trovato nell'Hoffmann il migliore interprete.

Questi getti di vapore di zolfo vennero più specialmente attratti dai corpi che presentavano maggiore superficie sotto l'acqua, dove si condensavano, e quindi anzitutto dal calcare arborescente, di cui andarono a riempire tutti gli spazii liberi che trovarono. Se questi spazii erano grandi, perchè i rami erano terminali o giovani, e perciò sottili, si formò il minerale ricco; ed il povero nel caso contrario.

Ma questi getti di vapore acqueo e di zolfo non incontrarono soltanto e sempre del calcare arborescente più o meno puro e ben eretto; trovarono assieme e isolatamente il detrito di esso misto ed altro materiale di deposito, o allo stato di fanghiglia che cementarono, come ne abbiamo visto a Bambinello e Gibisa, o di conglomerato che riempirono nelle anfrattuosità e lacune; trovarono presso alla costa delle marne stratificate, alcune formate, altre che andavano man mano depositandosi, e o si dispersero in tutte le venature che incontrarono libere nel loro cammino per riempirle, seguendo la strada tracciata dal vapore acqueo; o si andarono stratificando a poco a poco col materiale che andava formandosi; e da ciò l'origine del minerale stratificato che si trova da solo e spesso insieme a quello arborescente più o meno argilloso. Altrettanto fecero con le argille che, come più compatte, si lasciarono penetrare meno e rimasero più povere; oltre che rivestirono nei piani di sfaldatura il tripoli attraverso cui passarono e da ciò l'origine del tripoli così detto « ingallonato », che abbiamo riscontrato alla miniera S. Giovannello Villarosa. In tutto questo cammino fu l'acqua che trattenne i vapori di zolfo condensandoli e li diresse vèrso i corpi che si trovarono in essa immersi. E dove essa mancava si diffusero alla superficie del suolo a ricoprirlo: i fiori di zolfo che si formarono in parte vennero trascinati dalle acque e concorsero alla formazione alla spiaggia del minerale stratificato; in parte per la vasta superficie che presentarono presto o tardi si ossidarono in acido solforico, il calcare sottostante ne venne attaccato, del gesso venne asportato in soluzione dalle fiumane

ed andò a formare quegli immensi depositi che se ne riscontrano nella regione solfifera, come a testimoniare la grande quantità di zolfo perduto, non meno che l'entità grande della emanazione e della quantità che ancora se ne nasconde nel sottosuolo.

Nulla oramai io credo di più semplice di tutto il processo di formazione dei giacimenti di zolfo di Sicilia, e nulla debbo ritenere sarà più facile di ricavare da questi fatti buoni ammaestramenti nelle ulteriori ricerche e nella coltivazione delle miniere.

Basterà tener presente in qual modo si comporti una forma zione arborea marina, per sapere come debba immaginarsi e trovare quella della formazione zolfifera, con le altre aggiunte che ho sopra illustrato. Ed io non saprei come meglio descriverlo questo comportamento che con le parole usate dallo Stoppani in una delle sue limpide conferenze nel descrivere le formazioni arboree madreporiche, perchè le più conosciute, avvalendomi pure, a maggior chiarezza, del disegno seguente che egli adduce:

Arcipelago di Paumotu e di Taumotu

Egli dice « Dal confronto dei diversi banchi come dallo studio di una città in costruzione si può conoscere il modo col quale furono costrutti gli edifici già ultimati. In una città in costruzione voi vedreste i lavoratori là intenti a scavare le fondamenta di una casa, qui a gettarle; in un canto vedrete sorgere il primo piano, in un altro il secondo; in un luogo si comincia la travatura di un tetto, in un altro la casa è ammobigliata, anzi abitata. Così ci si presentano, formati di banchi nelle diverse fasi del loro sviluppo, gli arcipelaghi, cioè le grandi città coralline in costruzione.

« Arrestiamoci prima a guardare il fondo ancora deserto, ma propizio allo stabilimento di una flora corallina.

« Già appare una piccola protuberanza calcarea, una specie di colle, il quale col concorso di mille successive generazioni raggiunge l'altezza di due o tre metri. Già il fondo è cosparso di un gran numero di queste focacce che si dilatano fin che si toccano le une con le altre, si legano mutuamente in una specie di rete che lascia dei vacui detti rigagnoli di sabbia ove si perde e si accumola il detrito che già comincia a formarsi per l'azione erosiva che esercita la furia delle onde o sulla stessa massa corallina o sulle spoglie degli infiniti testacei d'ogni maniera che vengono a cercare alloggio nella città nascente.

« Su quel primo strato fabbricato una piccola colonia viene a posarsi e fabbrica un secondo strato indipendente dal primo, poi viene una terza colonia, una quarta, una quinta, ed i piani delle case si sovrappongono.

« Ne risulta una massa ineguale, resa compatta dall'accumularsi del detrito e delle spoglie dei coralli isolati, delle conchiglie, dei ricci marini, dei pesci, insomma di animali d'ogni genere formanti una popolazione parassita che si moltiplica a spese dei coralli, aiutandone senza saperlo il lavoro ».

Ma se in queste parole si può bene ravvisare la storia di molti dei giacimenti solfiferi di Sicilia, non è lecito asserire sulla base dei fatti finora dimostrati, che quelle forme arborescenti da me isolate nella ganga siano veri polipai.

Per ritenerli tali non avremmo finora a favore che le osservazioni citate avanti dello Stella, la profondità che di solito non oltrapassa i 250 metri e le due stratificazioni una normale all'altra da me constatate nel minerale soriato di Passarello; ma ci mancano gli elementi morfologici caratteristici, a meno che non saranno riconosciuti tali quelle costure e lacune che ho riscontrato nel campione di scheletro del minerale di Fratepaolo.

Il processo di formazione di quel calcare arborescente anzichè vitale potrebbe essere anche meccanico, dovuto per esempio a sorgenti gayseriane ricche di calcare, secondo l'ipotesi citata avanti dello stesso Stoppani, che nel periodo terziario avrebbero preceduto i soffioni ricchi di zolfo o si sarebbero con essi alternati.

Lasciando che più specialmente i naturalisti possano definire quest'ultima parte, oramai relativamente semplice, dell'ardua questione, mi limiterò qui a far osservare che, qualunque possa essere

stata l'origine del calcare arborescente, la scoperta di esso come ganga ci permette di spiegare quanto finora non si era riuscito con nessuna ipotesi, e principalmente i tre fatti che seguono:

1. La forma lenticolare dei giacimenti di zolfo, che è quella degli alberi;

2. la disposizione a rosario delle minerie, anche indipendentemente da qualunque strozzatura meccanica;

3. il comportamento della ricchezza del minerale. E' noto difatti che si hanno attualmente dei contratti coi quali aumenta l'estaglio col crescere della profondità, perchè si va incontro a minerale più ricco; ma avviene spesso che dopo breve discesa si trovi il contrario.

La forma arborescente del giacimento potrà permettere d'evitare queste disillusioni; poichè il minerale sarà di solito più ricco alla periferia della lente, dove lo zolfo, a parità di condizioni di diffusioni ha trovato spazii più ampi da colmare; e più povero nella parte assiale, che rappresenta come il tronco dell'albero; e tutto si ridurrà a saper determinare la forma di sviluppo, l'ampiezza e l'inclinazione dell'albero stesso, o dell'insieme di alberi che costituisce la lente nella forma più o meno pura.

Ci fornisce inoltre un interessante criterio direttivo nelle ricerche minerarie. Difatti dove la ganga arborescente è costituita da calcare più puro dobbiamo ritenere che siamo nel centro di quella formazione, ed in tutte le direzioni si debbono trovare altre lenti di zolfo separate da strati sterili sedimentari più o meno spessi. Dove invece la ganga calcarea arborescente si riscontra ricoperta da strati d'argilla arrivati prima dello zolfo ci avvicineremo tanto più di regola al limite del giacimento quanto più numerosi e più spessi saranno questi rivestimenti argillosi, limite che, per le ragioni esposte sopra, sarà più prossimo a raggiungersi dove il minerale si presenta stratificato, salvo eventuali condizioni locali, come la presenza di numerosi getti di vapori di zolfo presso la costa, che avranno potuto contribuire ad una più estesa formazione stratificata.

Nulla ho trovato di simile nel minerale del Continente, malgrado lo Stella vi abbia riscontrato pure delle foraminifere, radiolarie e diatomee.

Qui, come abbiamo visto, il minerale è sempre bituminoso, e tutto distribuito a strati paralleli sottili del calcare come dello zolfo; questo raramente è cristallino, più spesso amorfo, poco solubile in solfuro di carbonio. Tutto induce a credere quindi che i componenti del minerale si siano formati sul posto simultaneamente, processo di formazione ben diverso di quello del minerale di Sicilia, col quale finora si era confuso.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università.

Impiego del minerale di zolfo per la preparazione dell'acido solforico.

Nota IV di GIUSEPPE ODDO.

(Giunta il 15 settembre 1909).

Industrializzazione del minerale di zolfo.

A. — Parte tecnica.

1. — CONGLOMERATO A TITOLO COSTANTE DI ZOLFO UTILE [1].

Abbiamo visto che il minerale di zolfo ha ricchezza variabile: è una difficoltà questa che s'incontra meno nelle piriti, e che avrebbe potuto ostacolare alquanto l'attuazione pratica della mia proposta di venderlo direttamente per la preparazione dell'acido solforico. Sono riuscito però a trovare un processo facile e poco costoso che, mentre vale a mettere subito la futura nuova industria in condizioni tecniche migliori di quelle che si hanno o si potranno mai avere con le piriti stesse, fornisce la più grande risorsa economica per vincerle sicuramente nella concorrenza industriale.

Avendo osservato che gli sterri, comunque siano, ricchi o poveri, se vengono riscaldati sino a fusione dello zolfo nel raffreddarsi si rapprendono in tutta una massa tenacemente compatta, ho

[1] Mio brevetto italiano di quest'anno, reg. att. 293-140, reg. gen. 73-101757.

pensato d'utilizzare questa importante proprietà cementante dello zolfo per preparare conglomerati di minerale a titolo costante e garantito. In queste condizioni lo zolfo non reagisce con la ganga e non si hanno perdite. Difatti ripetute esperienze mi confermarono che col carbonato di calcio e col gesso incomincia l'azione al di sopra di 400°, e così lentamente che riscaldando dei miscugli a parti eguali di zolfo e polvere di marmo, o di gesso, o di sterro a 420° per circa un'ora a bagno di lega metallica, in tubo di saggio chiuso con valvola ad acido solforico e con dentro il bulbo di un termometro a mercurio ad atmosfera di azoto compresso si formano soltanto tracce di solfuro e polisolfuro di calcio, che non riuscii a determinare.

Quale grande vantaggio economico derivi da tale preparazione lo dimostrerò estesamente più avanti nella parte economica. Qui mi limito a rammentare alcune notizie sugli sterri. Se nel minerale la ganga è friabile gran parte viene estratto come sterro, che presenta allora un tenore quasi uguale o soltanto di poco superiore a quello del minerale rimasto in pezzi, come abbiamo trovato alla miniera San Giovannello Pintacuda; se invece è dura si forma poco sterro, ma molto ricco in zolfo, come avviene in tutte le miniere a nord di Caltanissetta, da Giumentaro a Gessolungo,

E' noto poi come lo sterro rappresenti la parte poco o affatto remunerativa della produzione, per la difficoltà di fonderlo. Sino a molti anni addietro veniva abbandonato nei cantieri d'estrazione ([1]) ovvero all'aperto, e spesso in quantità considerevole ([2]), dopo stacciatura o no, o separazione manuale; ed i giacimenti che ne fornivano troppo non venivano coltivati, a meno che non fossero molti ricchi di zolfo, come alle miniere Mintina e Virdilio ([3]).

Si pensò più volte di venderlo per la preparazione dell'acido solforico, ma senza successo per cause diverse. Dalle statistiche ufficiali risulta che dal 1860 ad oggi ne uscirono dalla Sicilia saltuariamente appena tonn. 20,565, con tenore variabile da 25 a 90 per cento di zolfo; ed un prezzo da L. 11,18 a 34,50 la tonn. ([4]);

([1]) Rivista del servizio minerario del 1889, pag. LXV.

([2]) Rivista del servizio minerario del 1901, pag. 109.

([3]) Rivista del servizio minerario, 1884, pag. LII e 1888, pag. CLXVII.

([4]) Notizie statistiche sull'industria mineraria in Italia dal 1860 al 1880, e Rivista del servizio minerario 1889, pag. 70; 1890, pag. 102; 1897, pag. XXXI; 1904, pag. XC e 1905, pag. 40, nota.

e non se ne vendette affatto nelle Marche e nella Romagna [1]. Tra i diversi processi che sono stati proposti e studiati per fonderli, e di cui sono pieni gli annali della Rivista del servizio minerario, il solo che si sia mostrato di utilità pratica, e viene adottato da tutti, è quello d'impastarli con argilla, o semplicemente con acqua, e farne panotti, che, dopo averli disseccati al sole, vengono mescolati col minerale in pezzi per la fusione. Per tale lavorazione occorre aspettare la stagione estiva affinchè si possa compiere l'essiccamento; ma, nell'attesa, durante l'anno, molto materiale va perduto per ossidazione o trasporto meccanico delle acque piovane; e la resa alla fusione è sempre scarsissima.

Lo sterro invece è il materiale che meglio si presta al nuovo scopo.

Per prepararne i conglomerati lo rimescolo accuratamente in modo da ottenere in tutta la massa il titolo costante voluto per la nuova industria che, per quanto dirò in seguito, conviene fissare fin da ora del 50 per cento di zolfo.

Se tutta la produzione di sterro non potrà raggiungere quella ricchezza se ne utilizzerà la parte che sarà possibile avere come tale; ed il resto se di molto più povero si fonderà coi processi ordinari pure sotto la nuova forma di conglomerato a titolo qualunque di zolfo; se di poco, si arricchirà sino a 50 per cento con l'aggiunta di zolfo preso dallo *stock* non venduto della « Sulphur », o dalla sovra-produzione annua; ovvero ancora col processo meccanico che descriverò nel seguente capitolo, come vedremo nella parte economica.

Ottenuto il miscuglio di detrito alla composizione voluta, si versa dentro stampi di ghisa, preferibilmente a forma di parallelopipedo, analoghi a quelli che usano in alcune miniere per raccogliere lo zolfo fuso, anch'essi a pareti mobili, ed un po' più alti per il maggior volume che occupa la polvere rispetto al materiale fuso; si calca bene ed assieme ad altri stampi analoghi s'intro-

[1] Se si pensa che ogni fabbrica d'acido solforico consuma annualmente in media circa tonn. 2000 di zolfo, quella quantità di sterro, se pure venne impiegata tutta per la preparazione dell'acido solforico, avrà potuto alimentare per qualche anno soltanto qualche fabbrica. Di solito però si è impiegato mescolandolo con zolfo in forni inadatti, e peggio ancora talvolta con piriti. Da ciò l'origine di parecchi errori tecnici. (Rassegna Mineraria, vol. *28*, n. 18, e vol *29*, n. 1).

duce in un forno, la cui temperatura basta che sia mantenuta a circa 130-150°.

Poichè lo zolfo ha il punto di fusione 115°, il calore latente di fusione molto basso, cioè 9,31, ed il calore specifico 0.163 (1) fonde subito. Appena ciò è avvenuto si estraggono dal forno gli stampi, si calcano ancora con un pestello per scacciare le ultime bolle d'aria e si lascia raffreddare: lo zolfo nel solidificare cementa in unica massa compatta tutti i granelli di minerale; ed essendo sene raccolto un po' di più in fondo ed ai lati, il conglomerato piglia l'aspetto come di solo zolfo fuso, a superficie cioè liscia, lucente, di colorito che varia dal giallo al grigio più o meno scuro ed a chiazze o no, secondo il colorito della ganga e la presenza di bitume.

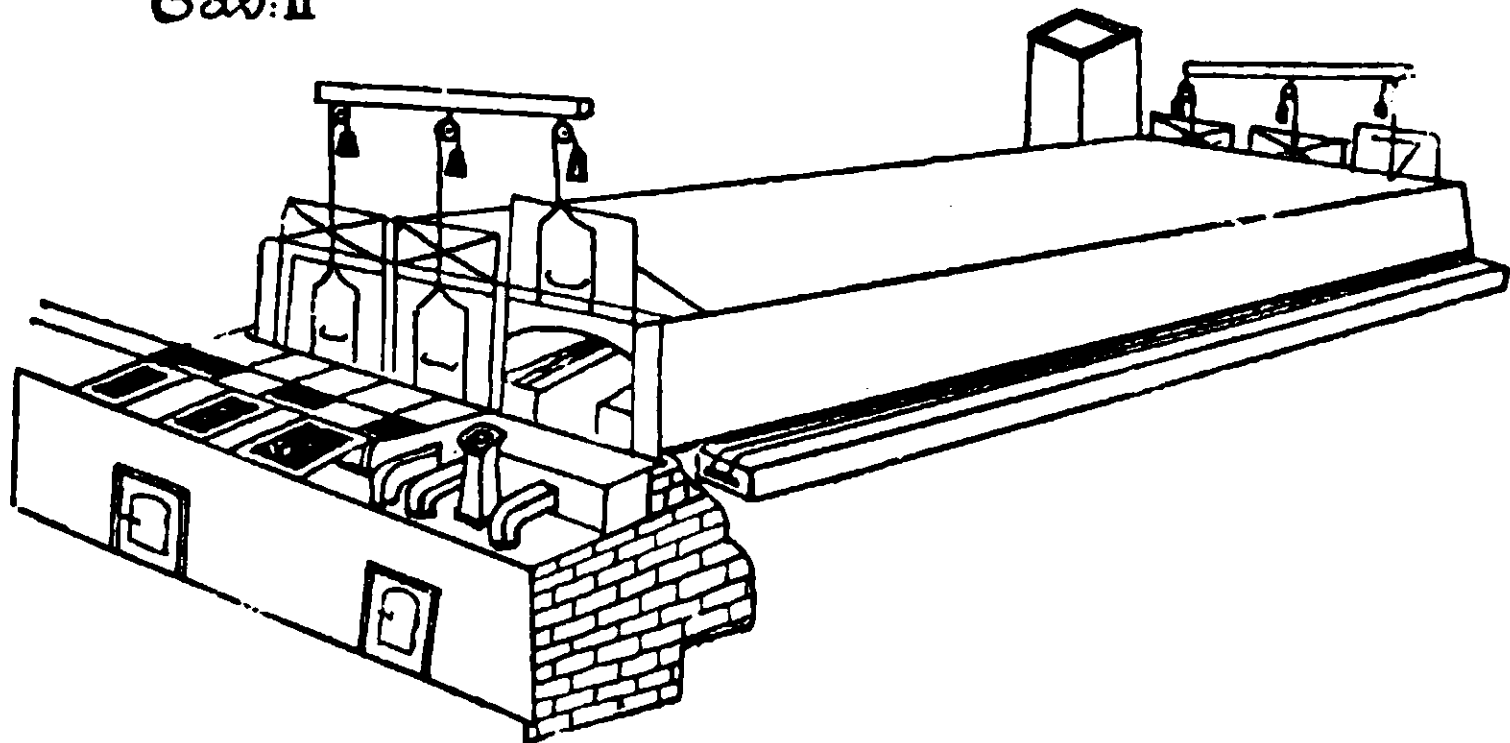
Anche gli sterri contenenti poco zolfo, come il 25 per cento p. es., o meno, forniscono masse compatte, che resistono bene ai trasporti ed agli urti; e lo sono ancora abbastanza perfino quelli col 14 per cento di zolfo. Quindi, oltre che per la vendita diretta del minerale, la preparazione dei conglomerati a titolo qualunque di zolfo permetterà, come ho detto, un'estrazione dello zolfo dagli sterri molto più remunerativa di quella odierna, e la lavorazione ininterrotta per tutto l'anno. Essa farà certamente ripigliare la lavorazione di giacimenti sterriferi o sterri abbandonati come intrattabili: e sarà un grande bene, perchè l'aumento di produzione di zolfo che ne verrà non impedirà la soluzione definitiva della crisi secondo la mia proposta.

Gli stampi di conglomerato al 50 % da mettere in vendita per la preparazione dell'acido solforico converrà prepararli del peso approssimativo di quelli attuali di zolfo fuso (circa kg. 75), per non essere costretti a dovere stabilire contratti diversi con gli operai addetti al caricamento o scaricamento. e modificare i mezzi di trasporto.

La forma del forno più conveniente sarà pure quella di un parallelopido, di larghezza capace da contenere 6 a 10 stampi, e da 10 a 20 di lunghezza, con 3 a 5 piani, uno o due fornelli sotto ed in avanti, un piccolo camino posteriormente, le corsie a slitte con ruotelle o no e un po' inclinate avanti, e tra l'una e l'altra

(1) Landolt Börnstein, phys-chem. Tabellen 1905, pag. 470 e 386.

tubi di ferro attraverso i quali passeranno i prodotti della combustione prima di arrivare al camino per utilizzare bene il calore; più aperture alle due estremità opposte affinchè mentre una fila di stampi viene asportata in avanti, un'altra ne entri posteriormente con lavoro continuo.

Ciò in parte rappresento schematicamente con questa figura:

Tenendo conto di tutte le spese d'impianto, manutenzione, combustibile, mano d'opera, ammortamento di capitale, ecc., è facile calcolare che la spesa per ogni tonnellata di conglomerato non sarà superiore a lire 0,40 a 0,50; e che con un impianto che costerà poche migliaia di lire si potrà avere una notevole produzione giornaliera di conglomerati, se si considera che quasi ogni ora si potrà rinnovare tutto il contenuto del forno.

Non meno facile della preparazione del miscuglio a titolo costante di zolfo riuscirà il controllo del titolo voluto nei conglomerati, che avranno le loro marche di fabbrica; poichè basterà analizzare uno o due conglomerati, ridotti ciascuno di nuovo in polvere omogenea per la campionatura. E molto agevoli diventeranno i trasporti ed il magazzinaggio anche all'aperto, senza sensibili perdite.

La produzione degli sterri è assai notevole, viene considerata in media circa un quinto della produzione totale del minerale, che suole sorpassare, com'è noto, tre milioni di tonnellate all'anno. ([1])

([1]) Nel 1905 la produzione totale di minerale fu di tonn. 3,529,696, nel 1906 di tonn. 3,049,864; ma nel 1907 a causa della crisi scese a tonn, 2,591,270 (Vedi Rivista del servizio minerario rispettivamente a pag. 40, 47 e 48).

Essa da sola potrà quindi fornire quantità di conglomerato, da mettere in concorrenza con le piriti, superiore a quella necessaria per vincere la crisi.

Che se la richiesta di conglomerati dovesse diventare molto grande, si potrà usare al medesimo scopo pure il minerale in pezzi ricco di gessi, le cui perdite alla fusione abbiamo visto che in alcuni casi e con minerale ricco superano perfino il 50 per cento di zolfo (sezione Sofia della miniera Trabia). In tal caso sarà necessario sminuzzare il minerale per mezzo di mazze o meglio di frantoi meccanici, affinchè si possa ottener bene un miscuglio a titolo costante di zolfo.

2. — Arricchimento meccanico del minerale di zolfo.

La struttura del minerale di zolfo, e più specialmente di quello di Sicilia, permette di separarne facilmente una parte molto più ricca di zolfo col seguente processo da me immaginato (1).

Il minerale, quale proviene dai cantieri, si fa passare attraverso un frantoio meccanico Blacke o Gate o altro qualunque (2), che hanno la potenzialità di frantumare ogni ora da 5000 a 10,000 kg. di materiale così duro come il cemento, e quindi molto di più di minerale di zolfo; e qualunque sia l'ampiezza che si vorrà dare all'apertura delle ganasce, e perciò la grossezza dei frantumi che si vorrà ottenere, avverrà che, essendo di solito lo zolfo la parte più friabile del minerale, sarà quello che si ridurrà più abbondantemente in frantumi minuti. Se all'uscita del frantoio si fa cadere il minerale su uno staccio o un sistema di stacci inclinato alquanto, ottagonali o piani, come si voglia, passerà uno sterro tanto più ricco di zolfo quanto più strette saranno le maglie; mentre all'estremità opposta al frantoio cadrà il minerale rimasto in pezzi, che si potrà ancora fondere senza inconvenienti coi vari processi e più specialmente a vapore coi forni Gill; o meglio ancora impiegare nei forni miei che descriverò nel capitolo seguente, i quali permettono assieme l'estrazione dello zolfo e l'utilizzazione dell'anidride solforosa.

(1) Brevetto reg. gen. 65/95140, reg. att. 276/204, prolungato il 28 giugno u. s.

(2) Candlot, Ciments et Chaux hydrauliques, pag. 113 (1906).

Lo sterro ricco così ottenuto a buon mercato, poichè conterrà certamente più del 50 % di zolfo, si potrà utilizzare per arricchire altro sterro naturale sino al 50 % nella preparazione dei conglomerati predetti, o metterlo addirittura in commercio, sempre come conglomerato ad un titolo molto elevato e ben conosciuto di zolfo.

3. — Forni.

a) *Per la combustione totale dello zolfo dei conglomerati.*

Ho descritto nella prima memoria due forni che io ho immaginato per la combustione totale dello zolfo contenuto nel minerale [1].

I medesimi forni sono quelli che occorrono per la combustione totale dello zolfo nei conglomerati in qualunque fabbrica essi arriveranno, dopo avere pure ridotto questi in frantumi della grossezza del brecciame stradale; ed altri ancora più semplici ne descriverò tra breve.

Ad eliminare poi ogni preoccupazione dei fabbricanti non sarà ozioso far di nuovo qui osservare come nelle fabbriche che attualmente bruciano pirite le modificazioni da apportare ai forni coi quali lavorano, siano essi a lavoro manuale (Maletra) o meccanico (Herreshoff), per trasformarli nei miei e renderli adatti alla combustione del minerale di zolfo sono di *facile e rapida esecuzione e quasi di nessuna spesa;* tuttavia sono del tutto indispensabili per evitare delle perdite di zolfo ed altri inconvenienti che potrebbero capitare nella fabbricazione dell'acido solforico, come ho chiaramente dimostrato nella prima relazione.

b) *Forni per la fusione del minerale e l'utilizzazione simultanea dell'anidride solforosa* [2].

Ho voluto modificare i miei forni predetti in modo da renderli ancora più utili per le regioni solfifere, ottenendo la preparazione dello zolfo non meno che con qualunque altro processo di fusione, ed inoltre l'utilizzazione simultanea dell'anidride solforosa che si va producendo durante la combustione.

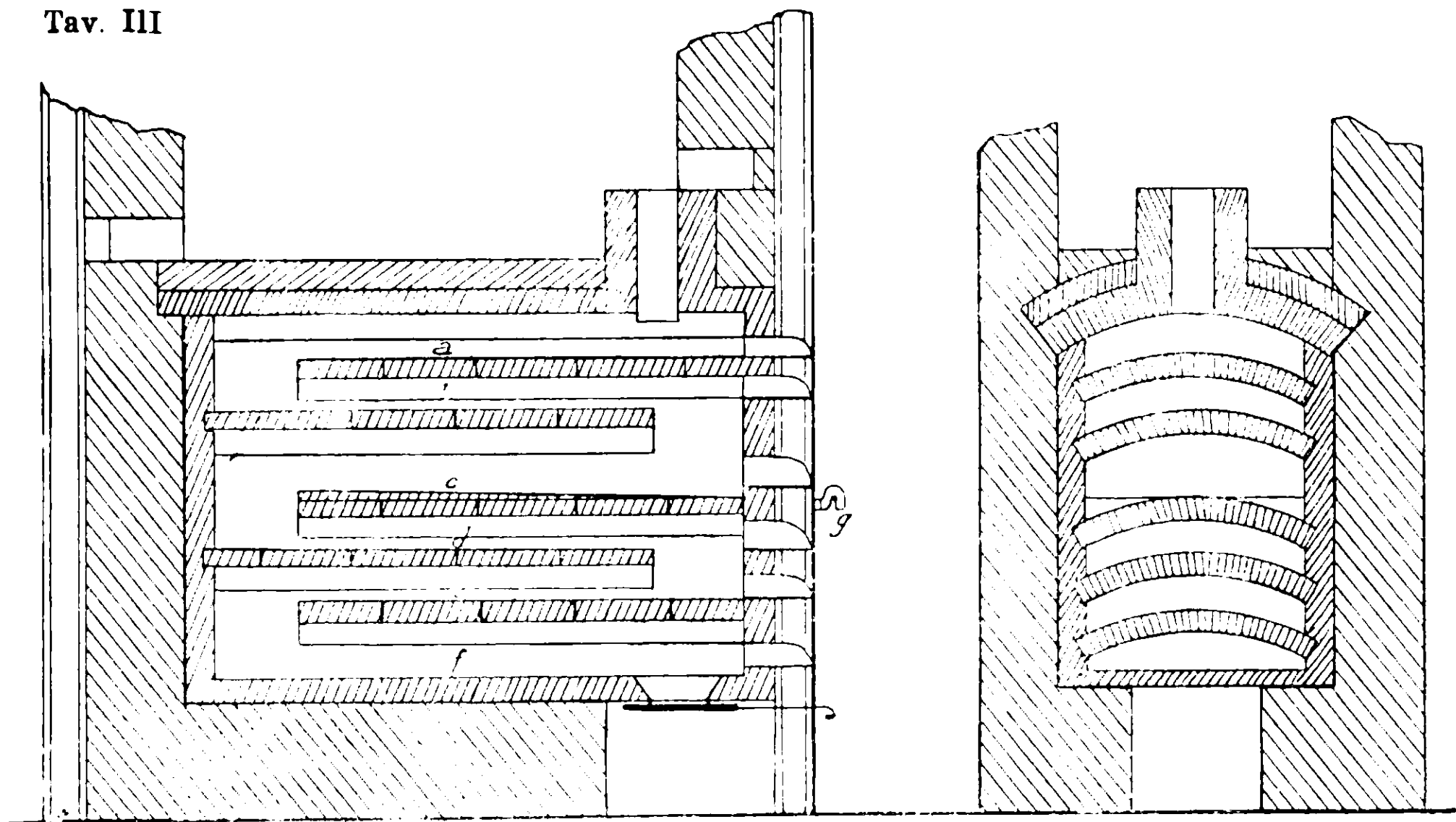
[1] Brevetto italiano, reg. att. 263/243 e reg. gen. 65/91601, prolungato, e brevetti esteri di parecchie nazioni.

[2] Brevetto italiano, reg. gen. 67/95139; reg att. 276/203.

Per raggiungere questo scopo è bastato dare una certa inclinazione dall'indietro in avanti e dai lati verso la linea mediana, al pavimento del piano del forno nel quale si fa la carica del minerale, ed in misura tale che possa scendere lo zolfo che va fondendo e venir fuori, mentre dell'altro ne brucia o sul medesimo piano o in quello sottostante, fornendo calore e la corrente d'anidride solforosa.

Due varietà di tali nuovi forni sono a lavoro manuale ed uno a lavoro meccanico.

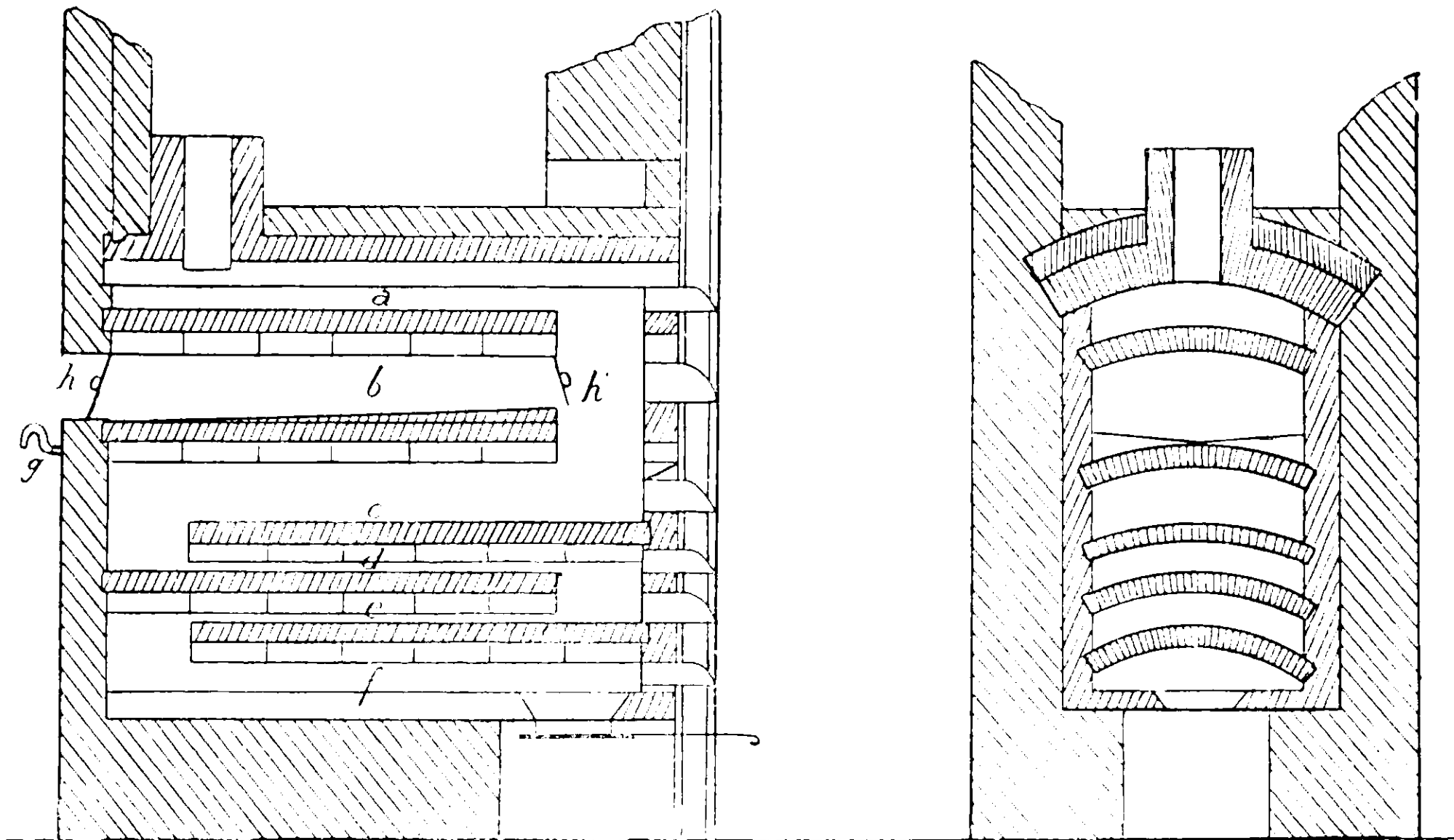
Il primo è rappresentato dalle seguenti due figure nelle due sezioni ortogonali:

Tav. III

Il minerale si carica nel piano terzo (c), il quale è molto più alto degli altri ed ha il pavimento inclinato nel modo sudetto. Lo zolfo che fonde esce dal tubo (g), foggiato a sifone per impedire, con la chiusura compiuta dallo zolfo fuso, l'entrata dell'aria per quella via.

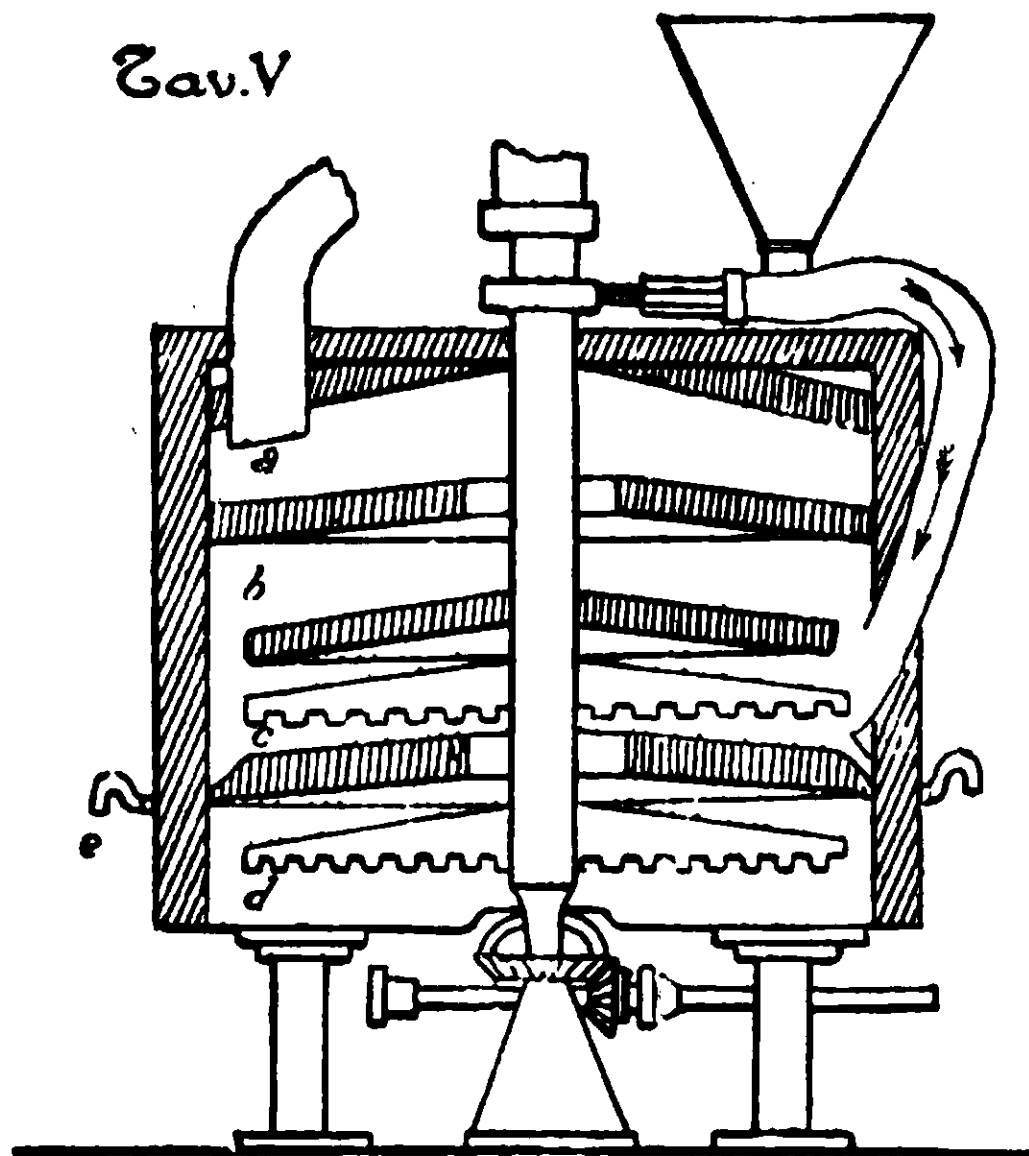
Funziona a questo modo: si lasciano i primi due piani (a) e (b) vuoti. ed in (c) si carica il minerale in pezzi della grossezza del brecciame stradale. Regolando l'accesso dell'aria dal piano infe-

riore del forno. lo zolfo brucia nella quantità voluta. regolarmente, con fiamma lunga. Dopo circa un'ora. quando la fiamma si è di molto abbassata. si rimescola per la prima e spesso unica volta il minerale; e, trascorsa circa un'altra ora, quando la combustione è quasi cessata, si fanno cader le ceneri nel piano sottostante (*d*), dopo avere spostate quelle ivi esistenti nel modo noto, cioè asportando la porzione anteriore di quelle del piano inferiore (*f*), passando quivi le altre della parte posteriore, facendo cadere a questo posto le ceneri del piano soprastante (*c*), e qui quelle del piano (*d*).

Con un sistema di otto forni e la mano d'opera inferiore della metà di quella richiesta dai forni Maletra a pirite si possono alimentare voluminose camere di piombo e raccogliere simultaneamente molto zolfo fuso, secondo il tenore del minerale che lo contiene.

Il secondo forno è rappresentato dalle seguenti altre due figure pur'esse nelle due sezioni ortogonali (tav. IV).

È anch'esso a più piani; ma, come si vede, alquanto diversamente disposti e con funzionamento in parte diverso dal precedente. perchè vi ho diviso il processo di fusione da quello di combustione, La fusione dello zolfo e la fuoriuscita di esso si compie nel secondo piano (*b*); perciò questo, sufficientemente ampio, vien costruito o in mattoni sottili o meglio in lamiera di ghisa, col pavimento inclinato nel modo detto avanti per permettere l'uscita dello zolfo fuso dal tubo a sifone (*g*). Quivi non deve avvenire combustione; vi è impedito l'accesso dell'aria per mezzo dei due sportelli (*h*) e (*h'*) che lo chiudono uno verso l'esterno, l'altro verso l'interno del forno. La combustione avviene invece nel piano terzo, ampio come nel forno precedente, ma con pavimento piano; e si completa nei piani sottostanti simili a quelli del forno precedente.

Funziona a questo modo: si lascia il primo piano (*a*) vuoto, per il solito scopo di far completare qui la combustione dei vapori di zolfo provenienti da (*c*); si carica dallo sportello (*h*) nel piano secondo (*b*) il minerale frantumato della grossezza sudetta; si chiudono gli sportelli (*h*) e (*h'*), mentre altro minerale brucia nel piano terzo. Quando è cessata la fuoriuscita dello zolfo fuso dal sifone (*g*) ed è quasi completata la combustione dello zolfo del minerale che si trova nel piano terzo, si spostano le ceneri nei piani sottostanti, come è stato descritto sopra; nel piano terzo si fa cadere, attraverso lo sportello (*h*), il minerale che ha fornito lo zolfo fuso, contenuto nel secondo, che, essendo ancora ricco di zolfo, brucerà; mentre nel piano secondo, si farà un nuova carica di minerale per la fusione.

Il forno a lavoro meccanico è rappresentato dalla figura seguente:

Somiglia in tutto a quello da me descritto per la combustione totale dello zolfo contenuto nel minerale; con la sola differenza che il pavimento del terzo piano (*c*), dove avviene la combustione, non ha più la camera d'aria che lo raffreddi; ed inoltre è inclinato dal centro verso la periferia, affinchè possa scendere lo zolfo che va fondendo verso i due tubi d'uscita a sifone (*e*) e (*e'*), passando attraverso un canale disposto lungo la periferia.

Il funzionamento si compie come è stato descritto per quel forno.

Questi forni a produzione mista più che altro potranno riuscire interessanti nei piani delle miniere e nelle regioni vicine per utilizzare il minerale povero di zolfo o il residuo dell'arricchimento meccanico del minerale, precedentemente descritto, come vedremo meglio nella parte economica.

La spesa d'impianto d'un sistema di parecchi forni per la produzione giornaliera di kg. 20,000 di acido solforico è di lire 15,000 a 20,000.

4. — Solfimetro per la determinazione dello zolfo contenuto nel minerale (1).

Il commercio diretto del minerale di zolfo per la preparazione dell'acido solforico, sia esso allo stato grezzo, sia sotto forma di conglomerato, richiederà frequenti determinazioni di zolfo.

Nelle condizioni attuali di conoscenze per tali analisi, che ho riscontrato, nelle miniere, e coi processi noti finora per eseguirle ciò sarebbe stato di non piccolo ostacolo all'attuazione pratica della mia proposta.

Difatti tale determinazione, come è noto, si può eseguire col metodo ponderale, estraendo cioè lo zolfo da un dato peso di minerale per mezzo del solfuro di carbonio puro ed anidro, in apparecchio Soxhlet o altro analogo, scacciando il solvente e pesando il residuo disseccato a 100°; ovvero più rapidamente, ma con minore precisione, agitando una quantità nota di minerale polverizzato con altra pure nota di solfuro di carbonio puro, determinando la densità della soluzione ottenuta e calcolando da questa il tenore del minerale, avvalendosi della tavola apposita di Macagno (2), o meglio di quella analoga più esatta che venne pubblicata più tardi da G. I. Pfeiffer (3).

Ma poichè nessuno dei due metodi è adatto ad uscire dai laboratori scientifici, ho voluto trovarne un altro così semplice e di esecuzione così facile da poterlo affidare perfino al più modesto operaio nelle miniere o nelle officine industriali.

E' bastato a questo scopo modificare opportunamente il metodo di Macagno.

Avvalendomi della sudetta tavola di Pfeiffer, ho fatto costruire un sistema di densimetri, della forma della figura qui accanto, che è a metà grandezza, graduati in maniera tale che immergendoli a 15° nella soluzione ottenuta agitando una parte in peso di polvere fina del minerale con quattro parti di solfuro

(1) Mi venne costruito secondo le mie indicazioni dalla casa Martin Wallach Nachfolger (Roma, Corso Umberto I, palazzo Odescalchi) che l'ha messo in vendita.

(2) Chem. News. 43, 192 e tutte le Agenda del chimico.

(3) Zeits. anorg. Chemie, 15, 201 (1897).

di carbonio puro ed anidro, e moltiplicando per quattro il numero segnato nella linea di affioramento, si ottenesse senz'altro la percentuale di zolfo contenuta nel minerale medesimo.

Distribuii perciò le densità comprese in quella tavola tra 1,2708 del solfuro di carbonio puro e 1,3709 della soluzione contenente il 25 % di zolfo fra cinque di tali piccoli densimetri, e nel seguente modo:

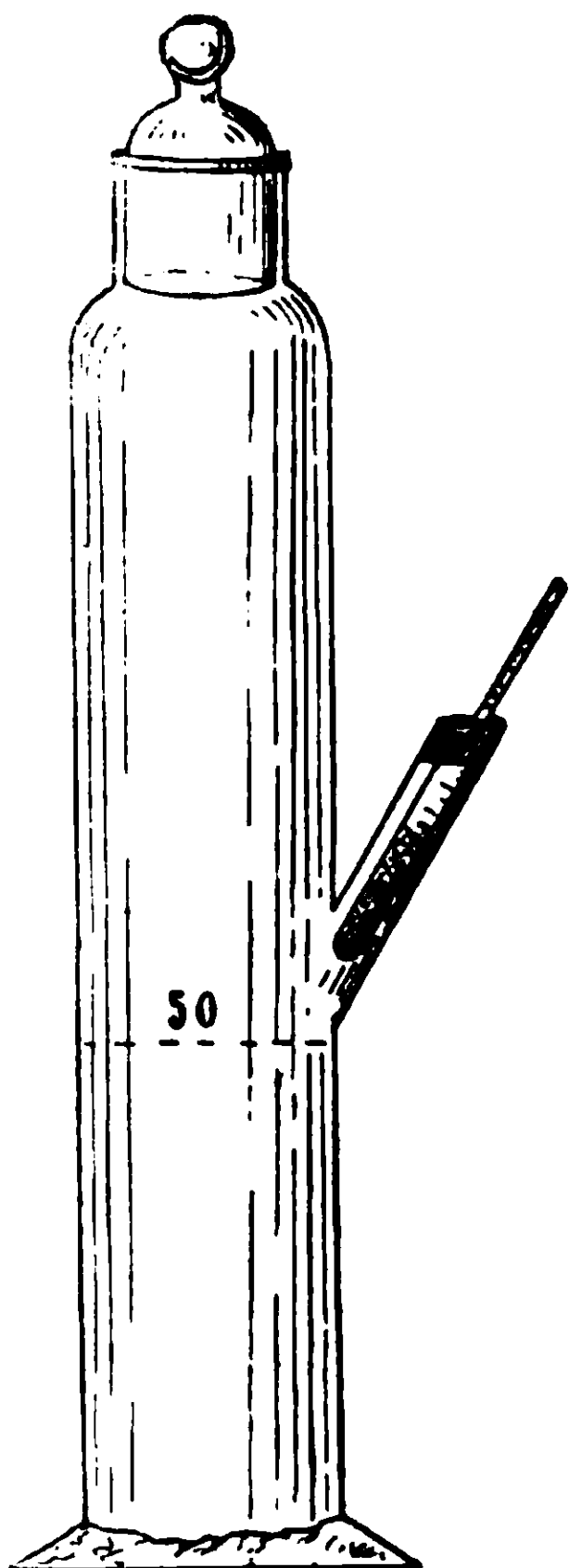
Solfimetro	Linea d'affioramento superiore		Linea d'affioramento inferiore	
	Densità	Zolfo %	Densità	Zolfo %
1	1,2708	0	1,2938	5
2	1,2988	5	1,3150	10
3	1,3150	10	1,3350	15
4	1,8350	15	1,3536	20
5	1,3536	20	1,3709	25

Ciascun solfimetro ha l'altezza di cm. 11, dei quali om. 6 di bulbo ed il resto di tubo sottile graduato, comprendente una differenza di 5° di concentrazione; moltiplicandola per 4, perchè, come ho detto, impiego 1 p. in peso di minerale per 4 p. di solvente, diventa di 20 rispetto al tenore del minerale; quindi la serie vale da un contenuto 0 a quello a 100 % di zolfo.

Nelle linee d'affioramento superiore ed inferiore di ciascuno segnai non il numero indicante la densità, bensì quello della corrispondente percentuale di zolfo sciolto in solfuro di carbonio, divisi la colonna intermedia in cinque parti uguali, nelle quali apposi i numeri intermedi progressivi; ed ogni grado alla sua volta in altre cinque parti uguali, che permettono la lettura fino al decimo di grado.

Con l'uso di questa tavola ciascuno inoltre potrà controllare l'esattezza dei solfimetri medesimi, immergendoli a 15° in soluzioni di densità voluta. Non occorrerà che queste siano di zolfo in solfuro di carbonio; si potranno usare bene per es. quelle di acido solforico in acqua, preparate impiegando la bilancia di Mohr, come

si feoe per la costruzione dei solfimetri medesimi.

Feci costruire inoltre una campanella cilindrica di vetro dell'altezza complessiva di cm. 20 e della forma indicata dalla figura qui accanto, di diametro tale che la linea segnata col n. 50 distasse dal fondo circa cm. 7; e, ciò che più interessa, indicasse esattamente a 15° di temperatura l'altezza che in essa raggiunge gr. 50 di solfuro di carbonio puro ed anidro, leggendo il livello con la base del menisco. A questo modo si evita nelle determinazioni di pesare il solvente. Al disopra di detta linea feci saldare il tubo laterale, molto inclinato, destinato ad adattarvi, per mezzo di un buon turacciolo di sughero, a tenuta perfetta, un piccolo termometro apposito, in modo tale che il bulbo restasse dentro il tubo laterale medesimo per non ostacolare il movimento del solfimetro, pur pescando nella soluzione. Nel termometro la temperatura utile di 15° è segnata con tratto più marcato, affinchè chiunque sapesse leggerla.

La campanella si restringe in corrispondenza del turacciolo. Questo deve essere bene smerigliato e cavo internamente per utilizzare nell'alzata del solfimetro anche la sua altezza.

Ecco in qual modo si procede nella determinazione. Si applica alla campanella il termometro, come ho detto sopra, e si versano dentro di essa prima tanto solfuro di carbonio anidro e puro a 15° sino a che la base del menisco arrivi esattamente alla linea segnata col n. 50, e successivamente gr. 12.50 di polvere finissima di minerale, già accuratamente campionato, pesata ad una bilancia sensibile al centigrammo, o magari al decigrammo; si adatta bene il turacciolo dopo avere spulito con le dita rapidamente e con cura le due superficie smerigliate, per togliere qualunque granellino di

polvere che vi si trovasse attaccato e ne impedisse la buona chiusura, e si agita attivamente per circa 10 minuti, sino cioè a soluzione completa dello zolfo, premendo con la palma della mano sul turacciolo per tenerlo aderente, e tenendo il tubo laterale col termometro rivolto in alto. Quindi si lascia riposare per 2 a 5 minuti, affinchè tutta la polvere si depositi al fondo, conservando la campanella in bagno d'acqua a 15° di temperatura; si apre, si pone dentro quel solfimetro che arriva a galleggiare nella soluzione ottenuta, si ritorna a chiudere col turacciolo a smeriglio, e quando il termometro segna esattamente la temperatura di 15° (¹) ed il galleggiante è libero da ogni aderenza alle pareti si fa la lettura della linea di affioramento. Il numero letto tenendo conto della frazione, se ve n'è, moltiplicato per 4, come ho detto avanti, fornisce senz'altro il valore della percentuale di zolfo contenuta nel minerale.

Avviene sempre che, malgrado la buona smerigliatura del turacciolo e l'accuratezza avuta nel pulir bene le due superficie smerigliate prima d'adattarlo, la soluzione del solfuro di carbonio si fa strada attraverso di esso nell'agitare ed arriva spesso anche un po' all'esterno. La determinazione tuttavia riuscirà rigorosamente esatta se nell'apertura della campanella per introdurre il solfimetro si eviterà la caduta dentro di essa di quella quantità di zolfo che si sarà raccolta all'esterno attorno al turacciolo, perchè in tal caso è evidente che avremo soltanto sottratto una parte della soluzione, dalla quale il solvente si è evaporato e lo zolfo è cristallizzato all'esterno, senza modificare perciò affatto, o sensibilmeute, la concentrazione della soluzione rimasta dentro la campanella.

Altri inconvenienti non si hanno a lamentare.

L'egregio dott. Giovanni Anelli ha avuto la bontà di eseguire una numerosa serie d'accurate esperienze di confronto su tutti quei campioni di polveri di minerali che io possiedo, sui quali in precedenza fu eseguita la determinazione dello zolfo col metodo ponderale, già pubblicata (²). Ecco i risultati ottenuti:

(¹) In quanto alla temperatura io credo convenga attenersi alla prescrizione d'eseguire la lettura a 15° esattamente, che si può ottenere presto e bene in qualunque sito. Per chi volesse eseguire la lettura a qualunque temperatura vedasi per il termine di correzione il lavoro citato di Pfeiffer, p. 202.

(²) Rassegna mineraria, vol. XXIX, numeri 8 e 10.

		Percentuali dello zolfo trovato: col metodo ponderale	col solfimetro Oddo
1. Miniera San Giovannello Pintacuta Accia	Frazione 1ª	98-100	98-100
	Id. 2ª	44. 64	45. 80
	Id. 3ª	20. 44	21. 60
	Id. 4ª	16. 33	17. 00
	Id. 5ª	29. 37	30. 20
	Sterro 1°	37. 44	38. 00
	Id. 2°	36. 98	37. 60
2. Miniera Fratepaolo. . . .	Frazione 1ª	71. 55	72. 20
	Id. 2ª	44. 12	45. 00
	Id. 3ª	14. 78	15. 40
	Id. 4ª	3. 80	4. 50
3. Miniera Tallarita	Campione 1°	58. 02	60. 00
	Id. 2°	34. 07	34. 80
4. Miniera Trabia	Frazione 1ª	41. 30	42. 00
	Id. 2ª	33. 39	34. 20
	Id. 3ª	38. 96	40. 00
5. Miniera Deliella	Campione 1°	71. 33	72. 00
	Id. 2°	45. 67	46. 20
	Id. 3°	11. 86	13. 00
	Sterro	48. 45	49. 20
6. Miniera Orto del Signore .	Minerale in pezzi	64. 22	65.60
	Sterro 1°	91. 91	92. 80
	Id. 2°	43. 04	44. 00
	Id. 3°	26. 56	27. 20
7. Miniera Caliato	Campione 1°	37. 55	38. 20
	Id. 2°	21. 63	22. 60
	Sterro	39. 78	40. 00
8. Miniera Giumentaro . . .	Campione 1°	34. 81	35. 60
	Id. 2°	24, 73	25. 20
	Id. 3°	9. 32	10. 40
9. Miniera Bambinello e Vodi Comune	Campione 1°	64. 90	66. 00
	Id. 2°	13. 84	14. 20
	Id. 3°	27. 41	28. 60
	Sterro	25. 80	26. 20
10. Miniera Capone e Sociale .	Campione 1°	52. 20	53. 00
	Id. 2°	21. 75	22. 60
	Id. 3°	7. 25	8. 00
	Id. 4°	4. 02	4. 00
11. Miniera Lornano	Campione 1°	93. 80	94. 20
	Id. 2°	56. 00	56. 80
	Id. 3°	59. 40	60. 40
	Id. 4°	10. 20	11. 00
	Id. 5°	13. 70	14. 80
12. Miniera Cabernardi. . . .	Campione unico	37. 20	38. 00
13. Miniera Perticara	Campione unico	37. 70	37. 80
14. Miniera Formignano . . .	Campione unico	41. 30	42. 00
15. Miniera Sant'Apollinare . .	Campione unico	45. 58	46. 20

Da tutte queste numerose analisi di confronto risulta evidente che le differenze tra il risultato ottenuto col metodo ponderale o col mio solfimetro raramente superano 1 % di zolfo, o soltanto di piccola quantità, che rientra nei limiti di tolleranza industriale nelle consegne, tanto più che i valori solfimetrici sono sempre superiori a quelli ponderali.

B. — Parte economica.

Gli apparecchi e processi tecnici nuovi che ho descritto per organizzare razionalmente la nuova industria da me proposta ne rendono pure facile la trattazione economica.

La preparazione dell'acido solforico per mezzo del minerale di zolfo darà origine a due forme diverse della stessa industria, secondo che le fabbriche d'acido si troveranno lontane dai centri solfiferi ovvero nei piani e dintorni delle miniere.

Per il consumo a distanza ho esposto più avanti che occorrerà mettere in commercio il minerale come conglomerato al titolo costante e garantito di zolfo del 50 %, e bruciarlo nei miei forni a combustione totale di zolfo, ovvero in altri che se ne sapranno descrivere; per quello locale saranno più vantaggiosi i miei forni che forniscono assieme zolfo fuso e corrente utilizzabile d'anidride solforosa.

Prima di trattare in quale misura si potranno svolgere una forma e l'altra, e quanta influenza eserciterà ciascuna sulla soluzione della crisi e sul benessere nazionale, sarà opportuno richiamare sommariamente quanto dimostrai con le esperienze pubblicate nella mia prima relazione intorno ai vantaggi che presenta il minerale di zolfo sulle piriti in tale preparazione; e ritornare a mettere in vista, con un po' più di dettagli che non abbia fatto allora, il maggior valore che si possa assegnare allo zolfo contenutovi.

In quel lavoro trovai che i vantaggi più notevoli sono i seguenti:

a) Corrente di gas più pura, che renderà più facile l'ulteriore purificazione completa necessaria per il metodo di contatto, e darà acido solforico esente d'arsenico e ferro con quello delle camere di piombo; oltre la possibilità d'impiegarla direttamente per l'imbiancamento dei tessuti, della carta, ecc.

b) Corrente di gas più ricca di SO_2 di circa 1. 3 : 1, che arrecherà proporzionale economia nelle spese d'impianto e di esercizio per ottenerla, purificarla ed utilizzarla.

c) Maggiore durata delle camere di piombo nel medesimo rapporto e per la medesima causa, oltre che per l'azione di gas o prodotti che si sviluppano nell'uso delle piriti impure, come acido fluoridrico, ecc.

d) Facilità e regolarità della combustione, con una economia relativa di mano d'opera che supererà di certo la metà con i conglomerati a 50 °/₀.

e) Minori perdite di zolfo nella combustione, che resteranno dovute soltanto ad una causa, cioè alla limitata formazione di solfuro e solfato di calcio, con i miei forni quasi trascurabile ([1]).

f) Minore peso delle ceneri a parità di contenuto di zolfo: le piriti migliori, col 50 °/₀ di zolfo utile, che sono rarissime, lasceranno 68. 7 e quelle ordinarie col 45 e 40 di zolfo relativamente 71. 8 e 74. 9 per cento di cenere, a causa della ossidazione che subisce anche il ferro; invece i conglomerati di minerale a 50 °/₀ ne lasceranno fin dal primo piano di combustione 50 °/₀.

g) Utilizzazione immediata delle ceneri in molti modi.

Si aggiungano il funzionamento regolare della torre Glover, che verrà a sopprimere alle piriti l'unico titolo tecnico di preferenza che potevano vantare sullo zolfo fuso; e inoltre l'economia nei trasporti; perchè, avendo di solito le piriti non più del 45 °/₀, per disporre di una tonnellata di zolfo utile nelle fabbriche bisognerà trasportarne due di conglomerato, e invece 2. 2 di pirite, cioè un decimo di peso in più.

Alcuni di questi vantaggi non sono del tutto nuovi in letteratura, perchè trovano riscontro in altri analoghi, che presentava lo zolfo fuso quando s'impiegava per la preparazione dell'acido solforico.

Traducendoli ora in cifre, per una produzione di kg. 100 di acido delle camere ecco quali economie risultano rispetto alle piriti ([2]):

([1]) Vedi quanto ho dimostrato avanti a proposito della preparazione dei conglomerati sulla temperatura di reazione del carbonato di calcio e del gesso con lo zolfo.

([2]) Chemiker Zeitung, XXXII, 457 e 1223; Lunge, Handbuch d. Schwefelsäure-Fabrication, 1903, pag. 860; Rivista del servizio minerario, 1906, pag. XLI, e 1907, pag. XLIII.

	Lire	Economia Lire
Solfo nelle piriti	1. 50	—
Nitro	0. 30	?
Carbone	0. 37	0. 086
Mano d'opera	0. 25	0. 125
Materiale per riparazioni.	0. 21	0. 050
Mano d'opera per riparazioni. . . .	0. 09	0. 020
Ammortizzazione ed interesse. . . .	0. 78	0. 180
	3. 50	0. 461

E l'economia totale sarà di $\frac{1.\ 50}{0.\ 461} = 3.\ 2$, cioè poco meno d'un terzo del costo dello zolfo delle piriti, che possiamo considerare esattamente di un terzo col risparmio che si avrà nei trasporti; quindi di altrettanto sarà il maggior valore dell'unità di zolfo del minerale.

Si avrà inoltre forse un'economia d'acido nitrico, pure nel rapporto di circa 1. 3 : 1; ma non ho voluto per ora tenerne conto, aspettando la conferma da esperienze comparative di lunga durata. E così pure ho trascurato di valutare, tra le altre cose minori, l'utilizzazione delle ceneri, sia perchè potrà variare in modo diverso da uno stabilimento all'altro; sia perchè in qualche fabbrica, molto rare invero finora, si utilizzano le ceneri di pirite per prepararne la ghisa.

Questo maggior valore di un terzo dell'unità di zolfo delle piriti potrebbe perciò essere accettato da tutte le fabbriche che impiegano acido delle camere, per quanto impuro esso possa essere.

Per le fabbriche poi alle quali occorre acido solforico esente d'arsenico ([1]), bisognerà aggiungere il costo di tale purificazione

([1]) L'acido solforico esente d'arsenico è richiesto per tutte le industrie di sostanze alimentari, quali la fabbricazione dell'amido, la fermentazione delle melasse, la lavatura del carbone animale delle fabbriche di zucchero; inoltre la preparazione di prodotti medicinali, e di alcuni colori, della latta (perchè in caso diverso si formano macchie di arsenico che impediscono la stagnatura), del solfato ammonico perchè diventa giallo se ottenuto dalle acque di lavaggio del gas trattato con acido solforico contenente arsenico per As_2S_3 che si forma, del bianco fisso per lo stesso motivo, la fabbricazione del cloro col processo Deacon, per gli accumulatori elettrici, ecc., numero d'industrie abbastanza considerevole se si pensa sempre che per vincere la crisi occorrerà conquistare non più della quarta parte del mercato mondiale d'acido solforico.

per l'acido ottenuto dalle piriti, pur non tenendo conto che vi rimane sempre il ferro. Le cifre che si riscontrano in letteratura in proposito variano di molto per cause diverse, tra le quali una delle più importanti è il contenuto maggiore o minore di arsenico delle piriti stesse. Adottando il valore basso di lire 0.24 per kg. 100 di acido delle camere, l'economia totale per quelle fabbriche risulta 0.46 + 0.24 = 0.70. Ed essendo 1.50 : 0.70 = 2. 1, il maggior valore dell'unità di zolfo del minerale rispetto a quello delle piriti diventerà di poco meno della metà prezzo, e con l'economia nei trasporti possiamo considerarla esattamente della metà, come io aveva previsto in genere nella mia prima relazione, pur non avendo avuto allora agio di venire a calcoli così circostanziati ed a questa distinzione delle varie industrie, che ora si rendeva necessaria per l'attuazione pratica.

Quindi ai prezzi delle piriti, che oscillano da alcuni anni intorno à lire 50 per tonnellata di zolfo utile, una tonnellata di questo nei conglomerati in tutti i porti del Mediterraneo si potrebbe vendere sino a L. 67 per tutte le fabbriche che consumano acido solforico ordinario, comprese quelle dei perfosfati e del carbonato sodico Le Blanc; ed a L. 75 per quelle che usano acido (o ciò che è lo stesso anidride solforosa) esente d'arsenico.

Ma non sarà necessario raggiungere questi limiti per rendere finanziariamente possibile la nuova industria.

In quella mia prima memoria ho scritto (pag. 466) « *Per l'esercente della miniera deve risultare egualmente remunerativo vendere lo zolfo fuso ovvero il minerale che può fornirlo* ».

L'Amministrazione del Consorzio potrà sodisfare questa condizione in due modi:

1°. Facendo pagare lo zolfo fuso e quello del minerale a parità di prezzo, tenendo conto per quest'ultimo delle spese e delle perdite alla fusione.

2°. Vendendo una parte della produzione, circa tre quarti, come zolfo fuso ad un prezzo più elevato, ed un quarto per la preparazione del conglomerato a prezzo più mite, e dividendo ai consorziati un valore unitario che sia la media proporzionale dei due.

I. Nella prima forma per evitare la difficoltà non lieve cui si

andrebbe incontro di dover determinare dovunque esattamente la perdita che subiscono gli sterri al 40 °/₀ di zolfo nella giacenza all'aperto e nella fusione, credo convenga ammettere *a priori* per tutti, e con molta approssimazione, che sia del 75 °/₀, e quindi pagare lo zolfo combustibile che contengono in ragione della quarta parte dello zolfo fuso, dopo detratta la spesa di fusione, che in media vien computata L. 5,40 [1]. Calcolando questi prezzi secondo gli ultimi listini ufficiali col materiale posto nei piani delle miniere avremo [2]:

MINIERE	Spese fisse alla marina e di fusione (10,25 + 5,40)	Trasporto		Totale delle spese	Prezzo di vendita per tonnellata dello	
		dalla stazione alla marina [3]	dalla miniera alla stazione		zolfo fuso	zolfo nello sterro
1. Gibisa-Ciavolotta e Lucia.	15.65	5.30		20,95	71,25	17.81 [4]
2. S. Giovannello Pintacuda .	»	2,94	1,80	20,39	71,81	17.95
3. Tallarita e Trabia . . .	»	2,62	5,75	24,02	68,98	17,25
4. Trabonella .	»	6,6	3,00	25,25	69,85	17,46
5. Grottacalda e Pietragrossa .	»	4,59	7,35	27,59	67,51	16,88

[1] Rivista del Servizio Minerario, 1905, pag. 48; 1906, pag. 51 e 1907, pag. 50.

[2] I prezzi di una tonnellata di zolfo li ho ricavati dal listino ufficiale del 1° giugno u. s., pigliando la media delle tre ultime varietà poste vela Sicilia, Risultano per Porto Empedocle lire 92,2, per Licata lire 93 e per Catania lire 95,1. Quelli del listino del 1 agosto, che intanto sono arrivati' differiscono di poco solo nella prima decimale.

[3] Queste cifre mi furono gentilmente fornite dall'impiegato di piccola velocità della stazione di Pavia. Esse erano nel fatto il doppio di queste riportate, ma vi ho levato la metà per l'abbuono governativo che lo zolfo gode.

[4] Sono prezzi ancora abbastanza remunerativi se si calcola che tonn. 1 di zolfo nello sterro a 40 °/₀ si trova in tonn. 2,5 di sterro, il quale verrà perciò pagato da L. 7,18 a 6,75; mentre il prezzo di produzione di una tonnellata di minerale nei tre anni 1905, 1906 e 1907 è stato relativamente lire 4,53, 4,58 e 4,67 (vedi Rivista dei Serv. Minerario a pagg. 42, 50 e 49). L'estaglio essendo fissato sulla quantità di zolfo fuso, riesce piccolissimo.

Ho voluto scegliere ad esempio questi cinque giacimenti minerari sia perchè i più interessanti, sia perchè sparsi su punti estremi della formazione, ed hanno mezzi di trasporto che vanno dai più economici ai più costosi; ci rappresentano quindi tutte le condizioni possibili del resto della produzione.

Conosciuti così i prezzi odierni ed alla pari della materia prima necessaria, prepariamo nelle miniere stesse i conglomerati al 50 %. Una tonnellata richiederà:

Sterro a 40 % kg. 833,34, contenente zolfo kg. 333,33 $= \frac{1000}{3}$;

Zolfo fuso kg. 166,66 $= \frac{1000}{6}$;

e nelle predette miniere, prese nel medesimo ordine, costerà:

	Sterro		Zolfo fuso		Preparazione		
1.	5,92	+	11,84	+	0,50	=	L. 18,26
2.	5,98	+	11,97	+	0,50	=	» 18,65
3.	5,75	+	11,50	+	0,50	=	» 17.74
4.	5,82	+	11,64	+	0,50	=	» 17,96
5.	5,63	+	11,25	+	0,50	=	» 17,38

La spesa di trasporto nel primo gruppo di miniere, per l'aumento di lavoro che ne verrebbe a quella tramvia, ora spesso inerte, scenderebbe di sicuro a lire 3, per le altre sarebbe per ora uguale a quella dello zolfo fuso sino alla stazione. Sarà per tutto il resto del tragitto sino a vela uguale a quella della merce povera in genere, cioè si potrà pagare per ferrovia p. es. la tariffa vigente per l'antracite di Val d'Aosta [1], oltre l'abbuono governativo che si gode per lo zolfo fuso; ed alla marina in tutto L. 1,50, quanto constatai a Porto Empedocle ed ho riportato avanti. Le spese consortili ed infortuni saranno proporzionali alla quantità di zolfo fuso che una tonnellata di conglomerato potrà fornire,

[1] Ecco quali sarebbero tali prezzi e quelli della tariffa odierna del minerale di zolfo:

Percorso	Tariffa odierna del minerale di solfo	Tariffa uguale a quella dell'antracite
Km. 50	L. 3,036	L. 1,31
» 100	» 5,866	» 2,426
» 150	» 7,926	» 3,55
» 200	» 9,986	» 4,65

che possiamo fissare anche in questo caso in misura uguale per tutti di un quinto del suo peso, cioè L. 0,95. Aggiungendo ancora L. 5 per il trasporto a Genova alla pari con lo zolfo fuso, elencando tutte le cifre nell'ordine sudetto, il costo di una tonnellata di zolfo utile, contenuta in due di conglomerato, cif. Genova sarà :

1. 18,26 + 3,00 + 1.50 + 0,95 + 5 = 28,71 . . . L. 57,42
2. 18.65 + 1,80 + 0,97 + 1,50 + 0,95 + 5 = 28,87 » 57,74
3. 17.74 + 5,75 + 0,81 + 1,50 + 0,95 + 5 = 31,75 » 63,50
4. 17.96 + 3,00 + 2,64 + 1,50 + 0,95 + 5 = 31,05 » 62,10
5. 17,38 + 7,35 + 1,79 + 1,50 + 0,95 + 5 = 33,97 » 67,94

Lo zolfo delle piriti è noto che cif. Genova negli ultimi anni si è venduto in media lire 50 la tonnellata.

Pertanto mentre per le miniere che hanno più facili trasporti il maggior prezzo da richiedere risulta molto piccolo; solo per una delle peggio collocate si raggiuuge la cifra di lire 67, da me calcolata avanti come valore minimo dello zolfo nel minerale rispetto a quello delle piriti; e per tutte si resta a molta distanza dal limite di lire 75 per tonnellata, che sarebbe sempre permesso di raggiungere.

Per i porti del Mar del Nord e del Baltico la maggiore spesa di trasporto per tonnellata di zolfo utile è di lire 5 rispetto a Genova. Per quelli americani, siccome aumenta quasi ugualmente il nolo per le piriti di Spagna e Portogallo, il rapporto dei prezzi di costo resterà quasi uguale a quello dei porti del Mediterraneo.

Tra non più di due anni però le miniere di Grottacalda e Pietragrossa saranno attraversate da via ferroviaria, come ho detto avanti, le spese di trasporto da lire 7.35, che sono oggi, scenderanno a pochi centesimi, e la tonnellata di zolfo nel conglomerato costerà non più che nei primi due centri solfiferi. Lo stesso potrebbe avvenire per Tallarita e Trabia, se si costruisse la linea ferroviaria Canicattì-Piazza Armerina, di circa km. 60, tanto utile e promettente.

Ora tra le miniere che ho visitate, o di cui ho avuto notizie, condizioni di trasporto, e quindi spesa di produzione dei conglomerati quasi uguale ai primi due centri solfiferi, abbiamo pure a Mandrazzi. e la vicina Crocilla, Cozzodisi, San Giovannello Lo

Bue, Fratepaolo, Passarello, Arrigo, Ficuzza, Deliella. Ciò mostra che l'industria dei conglomerati è attuabile anche subito in larga misura, purchè si riducano i trasporti ferroviari e le spese alla marina e consortili alle proporzioni sudette.

Ed in tutto ciò, è bene ripeterlo, l'esercente della miniera guadagnerà lo stesso sia che venda zolfo fuso o zolfo nel conglomerato.

Avviata l'industria molte altre economie saprebbero introdurre dovunque i singoli esercenti a far diminuire il prezzo di costo dei conglomerati; basterà dare uno sguardo alle singole cifre che ho riportato per convincersene.

II. Condizioni migliori per la nuova industria certamente si avrebbero se il Consorzio preferisse vendere lo zolfo che entra nei conglomerati nelle regioni sudette a prezzo più mite che lo zolfo fuso, e pagare ai consorziati un valore medio proporzionale.

Poichè una produzione starebbe all'altra nel rapporto di 3 : 1, innalzando il prezzo dello zolfo fuso di uno sui prezzi attuali si potrebbe mantenere quello dello zolfo che va nel conglomerato più basso di 3, volendo conservare inalterato il prezzo medio che oggi si distribuisce agli esercenti.

Nulla impedirebbe di fare ciò; perchè lo zolfo fuso che entra a formare il conglomerato rimane come denaturato, e nella forma più razionale; e non presenta più il pericolo che, essendo meno costoso, anzichè alla preparazione dell'acido solforico venisse destinato agli usi ordinari dello zolfo in concorrenza di esso; ed un innalzamento equo del prezzo dello zolfo fuso sarebbe permesso con la sparizione dell'incubo odierno dello stock della « Sulphur » e della sovraproduzione.

Incubo che cesserebbe molto presto! Nella ripartizione sudetta si dovrebbe vendere per tonn. 3 di zolfo fuso 1000 : 166 = 6 tonnellate di conglomerato; cioè gli esercenti dovrebbero consegnare per tonn. n del primo, tonn. 2n del secondo. Per una vendita annua di tonn. 300,000 di zolfo fuso si avrebbe quella di tonnellate 600,000 di conglomerati a 50 %, contenenti tonn. 300,000 di zolfo combustibile, che fornirà in cifra rotonda tonn. 900.000 d'acido solforico monoidrato, conquistando un po' meno della quarta parte del mercato mondiale dello stesso acido, come ci eravamo proposti.

In tal caso la produzione annua delle miniere, considerata tutta come zolfo fuso, risulterà di tonn 300,000 venduto come tale, più le tonn. 100,000 impiegate per la preparazione dei conglomerati, più ancora tonn. 50,000. quarta parte delle tonn. 200,000 contenute negli sterri, calcolando sempre le perdite alla fusione al valore fissato avanti del 75 %, complessivamente tonn. 450,000, corrispondenti alle migliori produzioni annue mai avute.

Ma di questa quantità se ne son messe in commercio effettivamente come zolfo fuso tonn. 300,000, mentre la richiesta mondiale attuale è di circa tonn. 400,000: sarà necessario quindi prelevarne tonn. 100,000 dallo stock, acquistate dalla « Sulphur » a lire 59 ciascuna, con un utile netto di lire 23 a 25 per tonnellata, se verranno pagate ai prezzi elevati del listino odierno; e quindi di lire 2,500,000 annui, che andranno ad aumentare la ricchezza consortile ed il dividendo per tonnellate di zolfo fuso [1].

Dopo sei anni tutto lo zolfo dello stock sarebbe esaurito, con un utile totale sul prezzo d'acquisto dalla « Sulphur » di 13 a 15 milioni; e gli esercenti delle miniere avrebbero bisogno, non più di limitare la produzione, come pur troppo si propone da alcuni oggi, bensì di aumentarla, e possibilmente delle tonn. 100,000 annue dello stock che verrebbero a mancare, affinchè le due industrie dello zolfo e dei conglomerati continuassero a godere la prosperità presto acquistata.

E l'esperienza di quasi due anni mi ha mostrato come nessun desiderio sia più vivo ovunque di quello di trovare nuova quantità di zolfo combustibile che venisse in aiuto alle piriti, la cui insufficienza diventa sempre più manifesta, mentre invece aumenta continuamente il consumo d'acido solforico. Nè alcun pericolo di conflitto di concorrenza e grande avvilimento dei prezzi sarebbe intanto da temere; poichè è bastato quest'anno, nel periodo quasi generale di crisi industriale che si attraversa, che il prezzo dello zolfo delle piriti fosse disceso poco al disotto di lire 50 per ton-

[1] Ripetendo i calcoli sopra esposti è facile accorgersi che se si volesse vendere lo stock della « Sulphur » al prezzo di acquisto si potrebbero utilizzare con profitto per la preparazione dei conglomerati anche gli sterri contenenti il 30 % di zolfo. Ciò dimostra quale grave errore economico sarebbe vendere quello zolfo al prezzo di lire 50 la tonnellata, come qualcuno ha proposto, per destinarlo alla preparazione dell'acido solforico; senza tener conto delle frodi nell'uso, che si renderebbero insindacabili.

nellata perchè molte miniere fossero state costrette a sospendere la coltivazione, che diventa sempre più difficile ed onerosa.

Superata così la crisi ed avviata la nuova grande industria dei conglomerati di zolfo, se la produzione annua di minerale di zolfo arriverà a non poter sodisfare le due richieste mondiali di zolfo fuso e conglomerati, altra industria potrà sorgere a poco a poco, quasi a compenso, nei centri minerari, cioè quella della produzione locale d'acido solforico, utilizzando i minerali poveri e più che altro lo zolfo che attualmente va perduto nei processi di fusione come residuo nei rosticci o come anidride solforosa che si disperde all'aria a devastare la vegetazione. La quantità di quest'ultimo, essendo le perdite in media per tutta la produzione di circa di 50 %, si può considerare uguale a quella che si raccoglie fusa, cioè kg. 400,000 e più annue, capaci sempre di fornire circa il triplo di acido solforico monoidrato. Man mano che verrebbe a mancare la possibilità di fornire conglomerati si potrebbe in loro vece vendere acido solforico già preparato, conservando sempre corrispondente alla richiesta la produzione dello zolfo fuso.

A preparare anche questo avvenire mirano i forni nuovi che ho descritto avanti, i quali forniscono lo zolfo fuso con rendimento non inferiore a quello di qualunque altro processo; ma permettono inoltre d'utilizzare l'anidride solforosa generatasi nella combustione.

Quei forni però se nel loro impianto costeranno da 15.000 a 20,000 lire, ne esiggono poi da 200,000 a 350,000 per la fabbrica di acido solforico, col metodo delle camere di piombo; e circa lire 500,000 per quella di contatto, per una produzione giornaliera di kg. 20,000 calcolato come acido monoidrato [1]. Spesa notevole certamente; ma non meno notevoli sarebbero i vantaggi che ne potrebbero venire dalla produzione in grande di acido solforico, e specialmente dell'oleum a 80 per cento di SO_3 in un centro comune come la Sicilia, posta in mezzo al Mediterraneo.

[1] Lunge, l. c., pag. 840 e seg. (1903); Beltzer, La chimie industrielle moderne (1909) pag. 299; Baud, Industries des acides mineraux (1909), pag. 132; vedi anche Drosser, Die tecnische Entwicklung der Schwefelsaurefabrikation (1909).

E' noto difatti che l'acido a questo titolo fonde a 20°, ha il calore specifico 0.559, si può trasportare in recipienti di ghisa, contiene 96.32 per cento di SO_3 totale, corrispondente a 38.57 per cento di zolfo; ed essendo la sua densità quasi 2 a 15°, in un metro cubo di spazio si trasportano 385 × 2 = 770 chilogrammi di zolfo, in uno stato di combinazione che è quello immediatamente o quasi utilizzabile in larghissima misura in molte industrie.

Dove l'ubicazione delle miniere lo potrebbe permettere, canalizzazioni lo porterebbero sia alle industrie collaterali che sorgerebbero a valle, sia a bordo — canalizzazioni per questo ultimo scopo in parte collettive. Navi-cisterne a pareti di ghisa lo distribuirebbero in tutti i porti del Mediterraneo e altrove; sulle coste, anzichè come sono ora in massima parte nel continente, potrebbero sorgere numerosissime fabbriche di perfosfati e di altri prodotti industriali, fabbriche che resterebbero così ridotte alla più semplice espressione, con l'economia inoltre del trasporto delle fosforiti o altro e del minerale solfifero nell'interno per riportarne spesso di nuovo a bordo i prodotti lavorati.

Sarebbe tutto un insieme di produzione coordinata con divisione di lavoro, capace di dare il più grande impulso possibile al sorgere delle fabbriche dei perfosfati, diminuendo il prezzo di produzione, con grande vantaggio dell'economia rurale, e di molte altre industrie assieme.

Conclusioni generali.

Da tutto quanto ho esposto risulta:

1. Che la Sicilia ed il Continente italiano forniscono ben più della quarta parte della produzione di minerale che contiene zolfo combustibile non meno delle piriti di ferro (dal 40 al 50 per cento ed anche più); ma la ricchezza è troppo variabile, anche in una stessa miniera, e riuscirebbe pertanto un po' difficile metterlo in commercio come si trova ad un titolo voluto; oltrechè non sarebbe sempre conveniente impiegare il minerale in grossi pezzi, che si presta bene alla fusione, se non dà perdite elevate per presenza di gesso o altro.

2. Questa variabilità di ricchezza dipende più specialmente dal fatto che il giacimento solfifero siciliano in gran parte è a

ganga arborescente, che, dopo formatasi, venne come zaffata da zolfo puro, d'origine endogena.

Lo studio della genesi e dello sviluppo di tali forme arborescenti potrà far prevedere alquanto nell'avvenire il modificarsi della ricchezza del minerale, oltre che potrà fornire una guida razionale nelle nuove ricerche e nei lavori di coltivazione e di avanzamento.

3. L'industria del minerale di zolfo per la preparazione dell'acido solforico conviene eseguirla in grande misura preparando i conglomerati di minerale nel modo da me descritto, ed al titolo costante e garantito del 50 per cento di zolfo. Tali conglomerati permettono: *a*) di utilizzare con grande vantaggio per la preparazione dell'acido solforico gli sterri, che rappresentano per ora la parte meno remunerativa, ma più ricca di zolfo di tutta la produzione mineraria; *b*) di rendere del tutto razionale e rigorosa l'industria; *c*) di evitare, volendo, ogni deprezzamento dello zolfo che darebbe alla fusione il materiale usato per prepararli; *d*) ovvero di vendere questa parte di zolfo che si sopprime al mercato dello zolfo fuso a prezzo più mite di questo; perchè lo zolfo ivi contenuto vi è come denaturato dalla ganga, e non potrà essere usato nelle applicazioni ordinarie dello zolfo fuso, ed a questo quindi non potrà fare concorrenza; *e*) oltre a ciò i conglomerati a qualunque titolo rendono continuativa e più rimunerativa la fusione degli sterri.

Basterebbe venderne tonn. 600,000 annue, corrispondenti a circa tonn. 900,000 d'acido solforico monoidrato, conquistando un po' meno della quarta parte del mercato di tale acido, affinchè si potessero collocare tutta la sovraproduzione annua, calcolata in tonn. 50,000 circa di zolfo fuso; e dentro 6 anni tutto lo stock lasciato dalla « Sulphur ».

4. Per rendere attuabile subito in grande questa nuova industria da me proposta occorre soltanto per ora: *a*) che i prezzi dei trasporti ferroviari siano ridotti alla tariffa che si usa per la merce povera, come per esempio per l' antracite di Val d'Aosta, e si goda eventualmente dell'abbuono governativo del 50 per cento, come per lo zolfo fuso; *b*) che le spese alla marina siano pure uguali a quelle della merce povera; *c*) che le spese consortili e d'infortuni siano un quinto rispetto allo zolfo fuso, pari cioè

alla quantità che ne può fornire alla fusione una tonnellata di conglomerato; *d)* che si modifichino per legge i contratti d'affitto delle miniere. Sono provvedimenti tutti d'indole legislativa o governativa, dai quali però anche lo Stato ricaverà profitto, e non poco.

5. Mentre si risolverà a questo modo la crisi converrà intraprendere gradatamente l'estrazione dello zolfo in modo che si possa assieme raccogliere il prodotto fuso ed utilizzare l'anidride solforosa che si produce, scopo a cui mirano i nuovi forni, da me ora descritti. Una grande produzione d'acido solforico in unico centro faciliterebbe la fondazione nella regione e altrove di molte fabbriche che lo consumano, dando notevole impulso all'agricoltura ed all'industria.

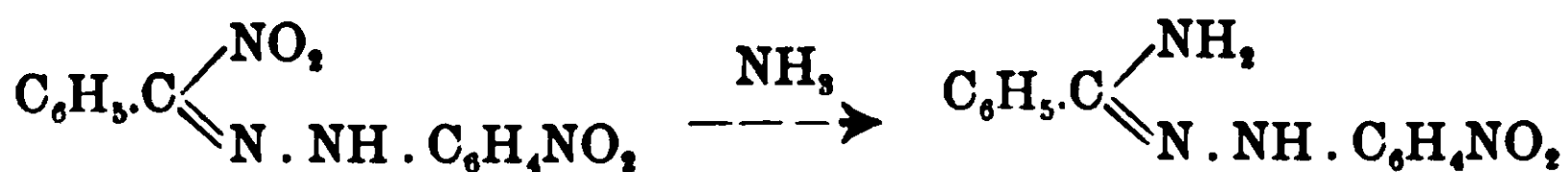
6. La determinazione dello zolfo che dovrà presiedere a tutto questo impiego razionale del minerale è resa di facile esecuzione anche agli operai in miniera e nelle officine industriali con l'uso del mio solfimetro.

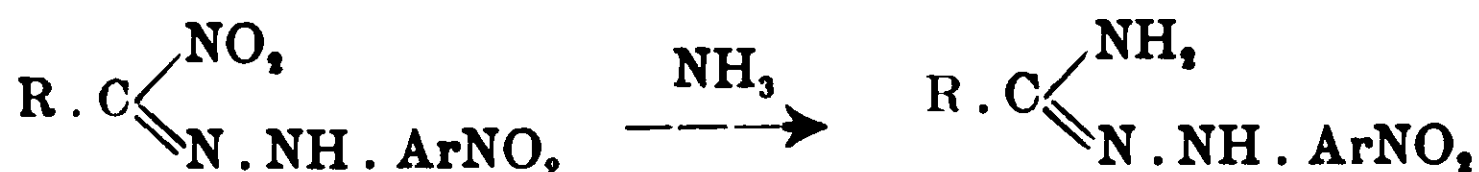
Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università.

Nuovo metodo di preparazione delle idrazidine.

Nota di G. PONZIO.

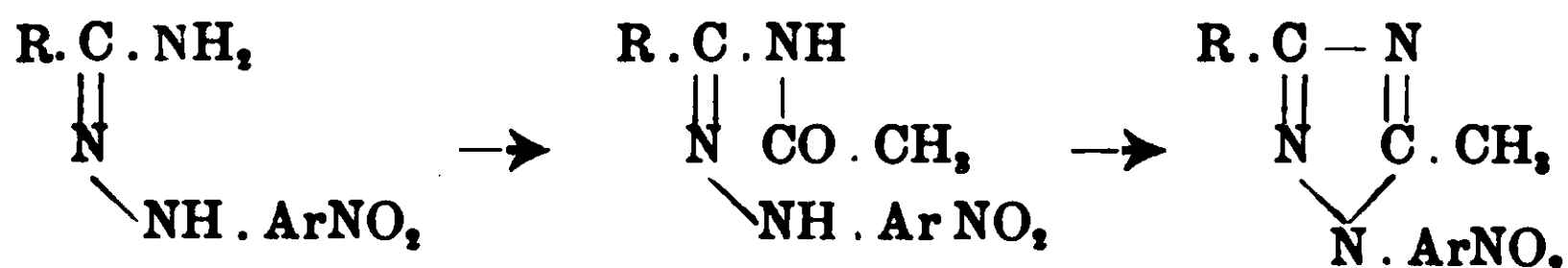
Ho già detto in una nota precedente [1] oome sia possibile passare facilmente dal p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide alla benzenil-p-nitrofenilidrazidina mediante l'ammoniaca alcoolica:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N.NH.C_6H_4NO_2\end{matrix} \xrightarrow{NH_3} C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N.NH.C_6H_4NO_2\end{matrix}$$

Ulteriori esperienze, che ora riferisoo, mi hanno condotto a stabilire un nuovo metodo molto semplice di preparazione delle idrazidine sostituite (amidrazoni) partendo dai nitroidrazoni delle arilnitroformaldeidi e facendo agire su questi l'ammoniaca alcoolica

$$R.C\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N.NH.ArNO_2\end{matrix} \xrightarrow{NH_3} R.C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N.NH.ArNO_2\end{matrix}$$

[1] Gazz. chim. ital., *40*, I, 77, (1910).

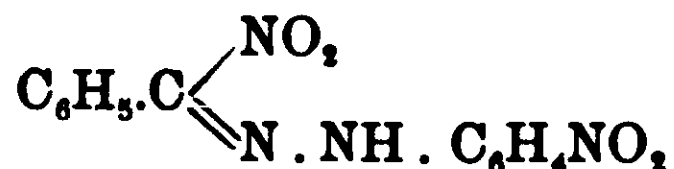
La reazione, che consiste *nella sostituzione del nitrogruppo legato all'atomo di carbonio alifatico con un amidogruppo*, ha luogo a freddo; essa è rapidissima nel caso che si tratti di p-nitroidrazoni, richiede invece qualche tempo (circa 24 ore) nel caso degli o-nitroidrazoni; la separazione delle idrazidine è però sempre molto semplice, avendo queste proprietà basiche spiccate.

Le idrazine da me ottenute (e che non sarebbe possibile preparare con metodi generali finora noti) sono tutte stabili, intensamente colorate e formano cloridrati, e, se sono p-nitrosostituite, anche ossalati, leggermente giallognoli e quasi insolubili nell'acqua. Da esse si può con facilità passare, per mezzo dell'anidride acetica, ai triazoli complessi

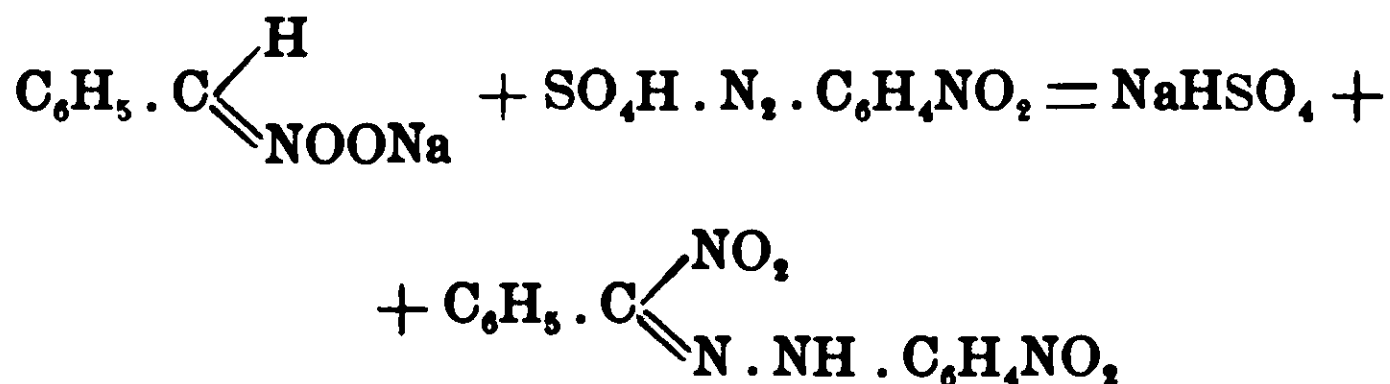
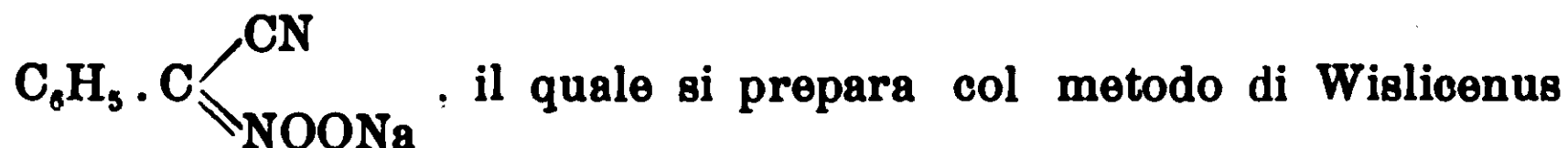
$$\begin{array}{l} R.C.NH_2 \\ \quad \| \\ \quad N \\ \quad \diagdown NH.ArNO_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R.C.NH \\ \quad \| \quad | \\ \quad N \;\; CO.CH_3 \\ \quad \diagdown NH.ArNO_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R.C - N \\ \quad \| \quad \;\; \| \\ \quad N \quad C.CH_3 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad\;\; N.ArNO_2 \end{array}$$

che in altro modo non si potrebbero ottenere.

Benzenil-o-nitrofenilidrazidina

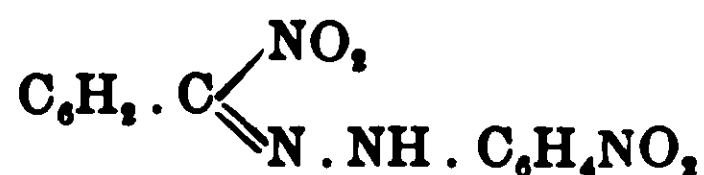
o-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide

$$C_6H_5.C\begin{cases} NO_2 \\ N.NH.C_6H_4NO_2 \end{cases}$$

Ho preparato questo composto, finora non conosciuto, trattando con solfato di o-nitrofenildiazonio il sale sodico del fenilmononitrometano

$$C_6H_5.C\begin{cases} H \\ NOONa \end{cases} + SO_4H.N_2.C_6H_4NO_2 = NaHSO_4 +$$

$$+ C_6H_5.C\begin{cases} NO_2 \\ N.NH.C_6H_4NO_2 \end{cases}$$

A tale scopo non è necessario partire da quest'ultimo composto puro, basta semplicemente far bollire il sale di sodio del fenilisonitroacetonitrile (sale di sodio del fenilcianisonitrometano $C_6H_5.C\begin{cases} CN \\ NOONa \end{cases}$, il quale si prepara col metodo di Wislicenus

e Endres [1]: cianuro di benzile, etilato sodico e nitrato di etile), con idrato sodico fino a cessazione dello sviluppo di ammoniaca, acidificare con acido acetico ed estrarre con etere il fenilmononitrometano così formatosi. Questo, ottenuto per evaporazione del solvente, si scioglie in poco alcool, si tratta colla quantità teorica di idrato sodico in soluzione molto diluita e si fa gocciolare in una soluzione, pure molto diluita, di solfato di o-nitrofenildiazonio (preparato diazotando la o-nitranilina) previamente addizionato di un eccesso di acetato sodico cristallizzato.

L'o-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide

$$C_6H_5 . C\begin{cases} NO_2 \\ N . NH . C_6H_4NO_2 \end{cases}$$

si separa subito, con rendimento teorico, in fiocchi gialli, i quali raccolti e cristallizzati da una miscela di alcool e cloroformio forniscono aghi rosso ranciati il cui punto di fusione (o meglio, di decomposizione) varia da 138° a 147°, a seconda del modo di riscaldamento.

Gr. 0,0866 di sostanza fornirono cc. 15 di azoto ($H_0 = 731,870$ $t = 18°$), ossia gr. 0,016801. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_{10}N_4O_4$: azoto 19,58; trovato: azoto 19,40.

E' molto solubile anche a freddo nel cloroformio; pochissimo a caldo e quasi insolubile a freddo nell'alcool; discretamente solubile a caldo e poco a freddo nel benzolo; insolubile in ligroina.

Benzenil-o-nitrofenilidrazidina $C_6H_5 . C\begin{cases} NH_2 \\ N . NH . C_6H_4NO_2 \end{cases}$.

Si forma per azione dell'ammoniaca sull'o-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide

$$C_6H_5 . C\begin{cases} NO_2 \\ N . NH . C_6H_4NO_2 \end{cases} \xrightarrow{NH_3} C_6H_5 . C\begin{cases} NH_2 \\ N . NH . C_6H_4NO_2 \end{cases}$$

La reazione si inizia subito, ma non è completa che dopo 24 ore, perciò, invece di introdurre il composto nell'ammoniaca alcoolica (come conviene fare nel caso già da me studiato del p-nitroidrazone) convien sospendere l'o-nitroidrazone, ben polverizzato,

[1] Berichte, 35, 1755 (1902).

in alcool assoluto, entro una boccetta a tappo smerigliato, e saturare a 0° con una corrente di ammoniaca gassosa secca. Dopo riposo di un giorno tutto il nitroidrazone si è trasformato in idrazidina, ma una parte di questa (che è poco solubile nell'alcool) si è separata in cristalli. Si versa perciò il tutto in molta acqua, si raccoglie la massa bruna ottenuta, la si tratta con acido acetico diluito, si filtra per separare traccie di impurezze, e si precipita la base con carbonato sodico.

La *benzenil-o-nitrofenilidrazidina* $C_6H_5 . C \begin{smallmatrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown N . NH . C_6H_4NO_2 \end{smallmatrix}$ si separa in tal modo in fiocchi bruni i quali cristallizzati dal benzolo forniscono prismetti bruni a riflessi verdi, fusibili a 178°.

I. Gr. 0,2403 di sostanza fornirono gr. 0,5372 di anidride carbonica e gr. 0,1079 di acqua.

II. Gr. 0,0747 di sostanza fornirono cc. 14,7 di azoto (H_0=734,746 t = 19°), ossia gr. 0,016357. Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{13}H_{12}N_4O_2$
	I	II	
Carbonio	60,96	—	60,93
Idrogeno	4,98	—	4,69
Azoto	—	21,89	21,87

E' poco solubile nell'alcool a caldo e pochissimo a freddo; molto a caldo e poco a freddo in benzolo; discretamente solubile nel cloroformio; poco nell'etere; quasi insolubile in ligroina e in acqua.

Cloridrato $C_6H_5 . C \begin{smallmatrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown N . NH . C_6H_4NO_2 \end{smallmatrix} . HCl$. Si prepara riscaldando la base con acido cloridrico diluito e si separa per raffreddamento della soluzione in laminette giallognole splendenti fusibili a 258° con decomposizione, imbrunendo qualche grado prima.

I. Gr. 0,0810 di sostanza fornirono cc. 14 di azoto (H_0 = 730,4 t = 21°), ossia gr. 0,015446.

II. Gr. 0,3577 di sostanza fornirono gr. 0,1782 di cloruro di argento. Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{18}H_{18}N_4O_2 . HCl$
Azoto	19,06	—	19,14
Cloro	—	12,82	12,13

E' poco solubile nell'acqua a caldo, pochissimo a freddo; solubile nell'alcool; insolubile nell'etere.

1-o-nitrofenil, 3-fenil, 5-metiltriazolo $NO_2C_6H_4(C_2N_3)\begin{cases} C_6H_5 \\ CH_3 \end{cases}$.

Si forma riscaldando la benzenil-o-nitrofenilidrazidina con anidride acetica. Cristallizza dall'alcool in aghi leggermente giallognoli fusibili a 143°-44°.

Or. 0,0997 di sostanza fornirono cc. 18 di azoto ($H_0 = 732,629$ $t = 20°$). ossia gr. 0,020009. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{15}H_{12}N_4O_2$: azoto 20,00; trovato: azoto 20,06.

E' discretamente solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool; poco solubile nell'etere; solubile nel benzolo e nel cloroformio.

Benzenil-p-nitrofeuilidrazidina

La *benzenil-p-nitrofenilidrazidina* $C_6H_5 . C\begin{cases} NH_2 \\ N . NH . C_6H_4NO_2 \end{cases}$, della quale mi sono già a lungo occupato in una nota precedente (loc. cit.), si ottiene per azione dell'ammoniaca alcoolica sul p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide

$$C_6H_5 . C\begin{cases} NO_2 \\ N . NH . C_6H_4NO_2 \end{cases} \xrightarrow{NH_3} C_6H_5 . C\begin{cases} NH_2 \\ N . NH . C_6H_4NO_2 \end{cases}$$

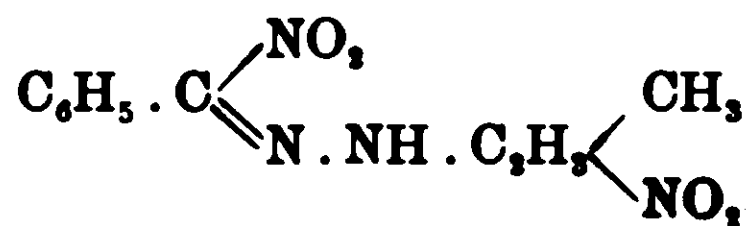
il quale reagisce rapidamente, formandosi però come prodotto secondario, un pó di di-p-dinitrotetrafeniltetrazolina

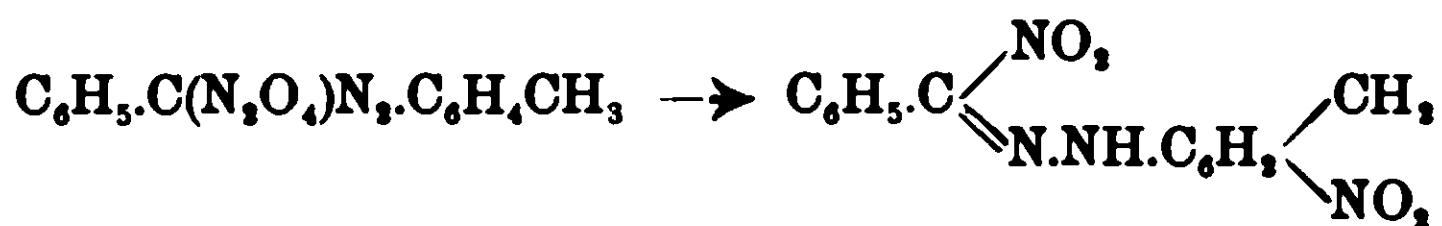
$$(C_6H_5) (C_2H_4NO_2) (C_2N_4) (C_6H_4NO_2) (C_6H_5)$$

La base si fonde a 150°-51°, il suo cloridrato a 245°, il suo ossalato a 212°; il triazolo corrispondente, cioè l' 1-p-nitrofenil, 3-fenil, 5-metiltriazolo $NO_2C_6H_4 (C_2N_3)\begin{cases} C_6H_6 \\ CH_3 \end{cases}$, a 142°.

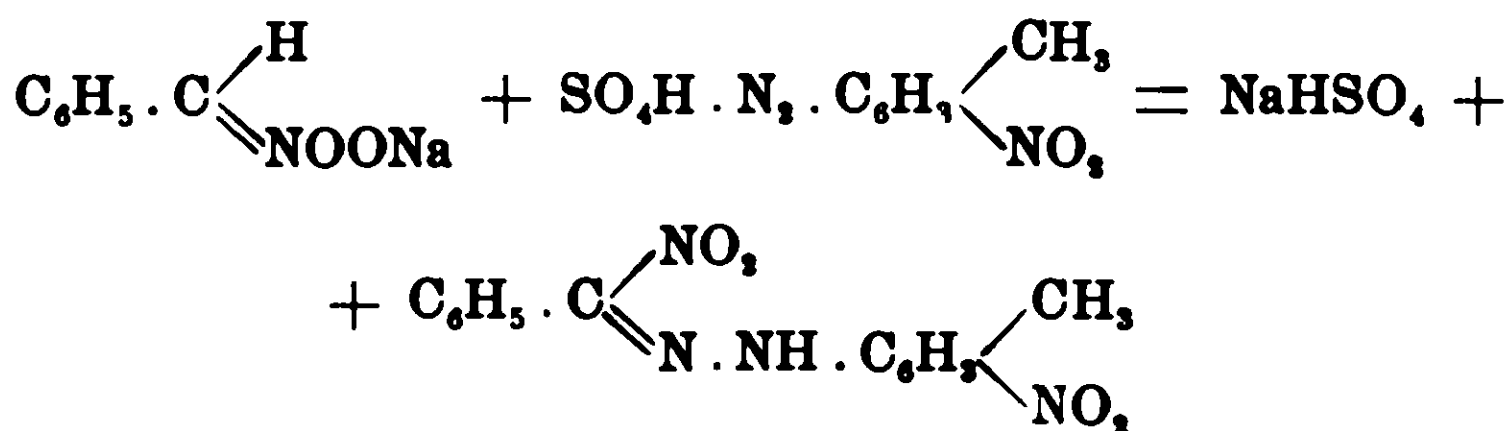
Benzenil-o-metil-p-nitrofenilidrazidina

o-metil-p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide

$$C_6H_5 . C\begin{cases} NO_2 \\ N . NH . C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \end{cases} \end{cases}$$

Questo composto si può preparare nei due modi già descritti nelle mie note precedenti [1], cioè per azione dell'etere umido sul sale di o-tolildiazonio del fenildinitrometano

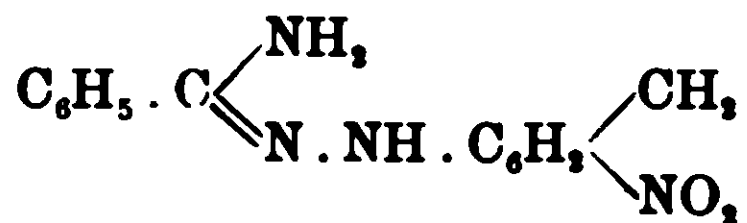
$$C_6H_5.C(N_2O_4)N_2.C_6H_4CH_3 \longrightarrow C_6H_5.C\begin{cases} NO_2 \\ N.NH.C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \end{cases} \end{cases}$$

ovvero per azione del solfato di m-nitro-o-tolildiazonio sul sale sodico del fenilmononitrometano

$$C_6H_5 . C\begin{cases} H \\ NOONa \end{cases} + SO_4H . N_2 . C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \end{cases} = NaHSO_4 +$$

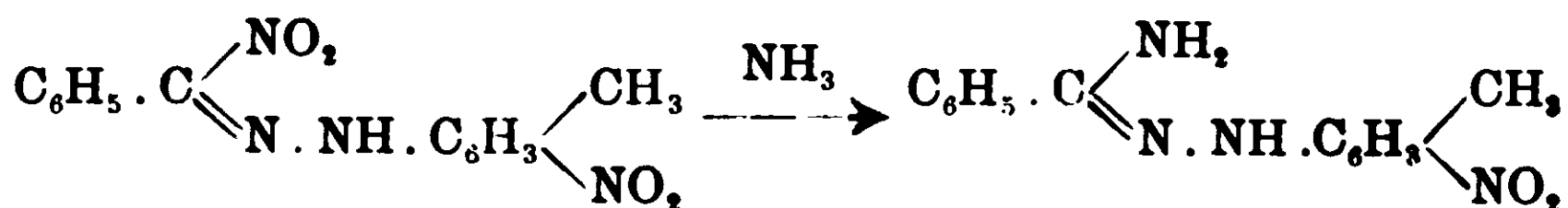
$$+ C_6H_5 . C\begin{cases} NO_2 \\ N . NH . C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \end{cases} \end{cases}$$

Il rendimento è in ambedue i casi quasi teorico, ma il primo metodo di preparazione è più rapido e fornisce un prodotto cristallino, mentre il secondo lo fornisce amorfo.

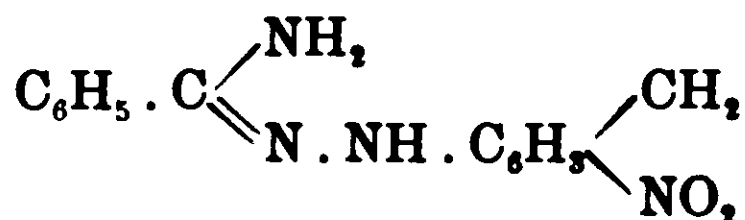
Il punto di fusione, o più esattamente, il punto di decomposizione di questo nitroidrazone (come quello degli altri corpi di questa serie) varia col modo di riscaldamento ed è compreso fra 134° e 137°.

Benzenil-o-metil-p-nitrofenilidrazidina.

$$C_6H_5 . C\begin{cases} NH_2 \\ N . NH . C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \end{cases} \end{cases}$$

Si forma trattando con ammoniaca alcoolica l'o-metil-p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide

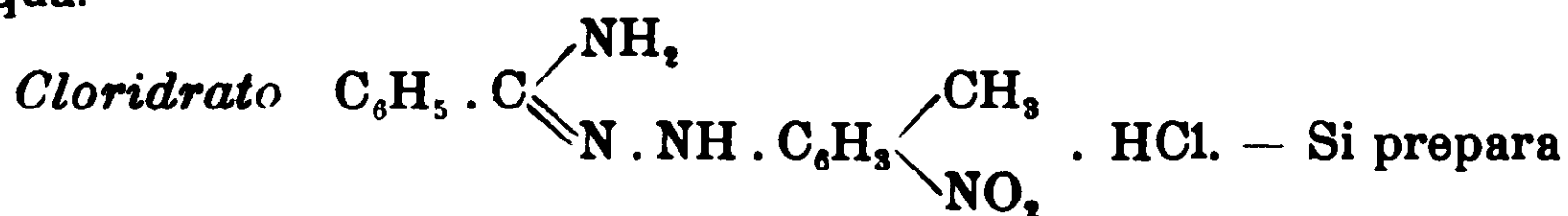
[1] Gazz. chim. ital., *39*, I, 627 e II, 542 (1909).

$$C_6H_5 . C\begin{cases} NO_2 \\ N . NH . C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \end{cases} \end{cases} \xrightarrow{NH_3} C_6H_5 . C\begin{cases} NH_2 \\ N . NH . C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \end{cases} \end{cases}$$

Si introduce a poco a poco nell'ammoniaca alcoolica, raffreddata a 0°, il nitroidrazone polverizzato, questo si scioglie con facilità e si trasforma rapidamente e completamente neil'idrazidina, la quale si separa in fiocchi bruni se si versa la soluzione rosso vinosa, così ottenuta, in acqua e ghiaccio. Purificata nel solito modo, cioè sciogliendola in acido acetico diluito e precipitandola dalla soluzione (filtrata, per eliminare traccie di impurezze) con carbonato sodico, la *benzenil-o-metil-p-nitrofenilidrazidina*

$$C_6H_5 . C\begin{cases} NH_2 \\ N . NH . C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \end{cases} \end{cases}$$

si presenta come una polvere amorfa color rosso mattone; cristallizzata dal benzolo forma invece laminette splendenti color bronzo, a rifiossi verdi, fusibili a 119° con decomposizione.

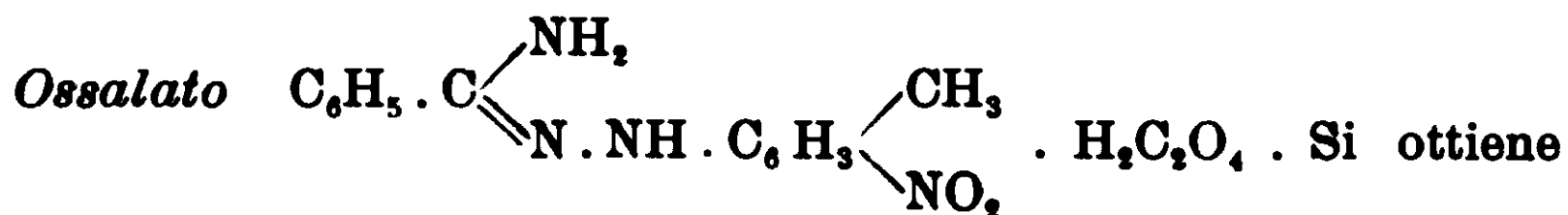
Gr. 0,0646 di sostanza fornirono cc. 12 di azoto ($H_0 = 732,639$ $t = 20°$) ossia gr. 0,013339. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{14}N_4O_2$: azoto 20,74; trovato: azoto 20,64.

E' poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in benzolo; molto a caldo e meno a freddo nell'alcool; discretamente nell'etere e nel cloroformio; insolubile in ligroina; quasi insolubile nell'acqua.

Cloridrato $C_6H_5 . C\begin{cases} NH_2 \\ N . NH . C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \end{cases} \end{cases} . HCl$. — Si prepara sciogliendo la base in pochissimo alcool ed aggiungendo alla soluzione, intensamente colorata in rosso bruno, acido cloridrico diluito. Il liquido assume tosto una tiuta giallognola e dopo alcuni istanti il cloridrato comincia a separarsi in laminette splendenti di colore leggermente paglierino. Raccolto e lavato con una soluzione molto diluita di acido cloridrico si fonde a 280° con decomposizione, imbrunendo qualche grado prima.

Gr. 0,6959 di sostanza fornirono gr. 0,3287 di cloruro di argento. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{14}H_{14}N_4O_2 . HCl$: cloro 11,58; trovato: cloro 11,68.

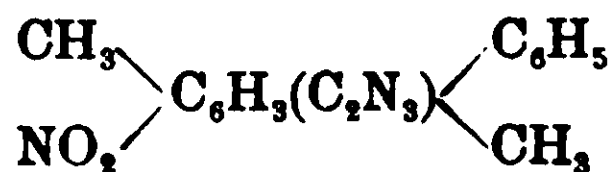
E' quasi insolubile nell'acqua a freddo, pochissimo a caldo; solubile nell'alcool; insolubile nell'etere.

Ossalato $C_6H_5 . C\left\langle{NH_2 \atop N . NH . C_6H_3\left\langle{CH_3 \atop NO_2}\right.}\right. . H_2C_2O_4$. Si ottiene facendo bollire la base con acido ossalico diluito, questa si scioglie rapidamente e dalla soluzione giallognola si separa col raffreddamento l'ossalato in prismetti splendenti giallognoli fusibili, con decomposizione a 232°, imbrunendo qualche grado prima.

Gr. 0,5908 di sostanza fornirono gr. 0,0906 di ossido di calcio. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{14}N_4O_2 . H_2C_2O_4$: acido ossalico 25,00;
trovato: acido ossalico 24,65.

E' poco solubile a caldo nell'acqua, pochissimo a freddo; poco solubile nell'alcool; insolubile nell'etere.

1-o-metil-p-nitrofenil, 3-fenil, 5-metiltriazolo

$$\left.{CH_3 \atop NO_2}\right\rangle C_6H_3(C_2N_3)\left\langle{C_6H_5 \atop CH_3}\right.$$

Si forma facendo bollire la benzenil-o-metil-p-nitrofenilidrazidina con anidride acetica. Cristallizzato dall'alcool si presenta in tavole quadrate leggermente paglierine, fusibili a 163°-64°.

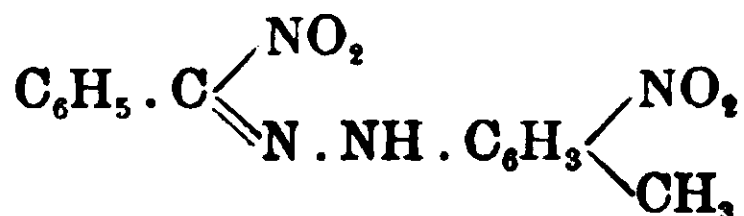
Gr. 0,0686 di sostanza fornirono cc. 11,7 di azoto ($H_0 = 735,161$ $t = 20°$), ossia gr. 0,013051. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{16}H_{14}N_4O_2$: azoto 19,04; trovato: azoto 19,02.

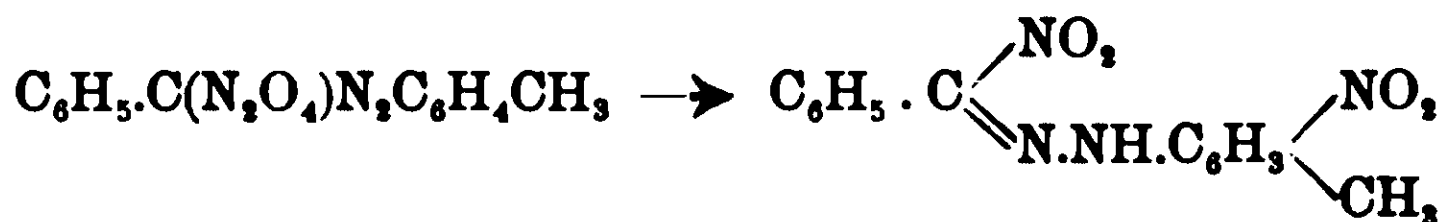
E' poco solubile a freddo e molto a caldo nell'alcool; poco solubile nell'etere; solubile nel benzolo e nel cloroformio.

Benzenil-o-nitro-p-metilfenilidrazidina.

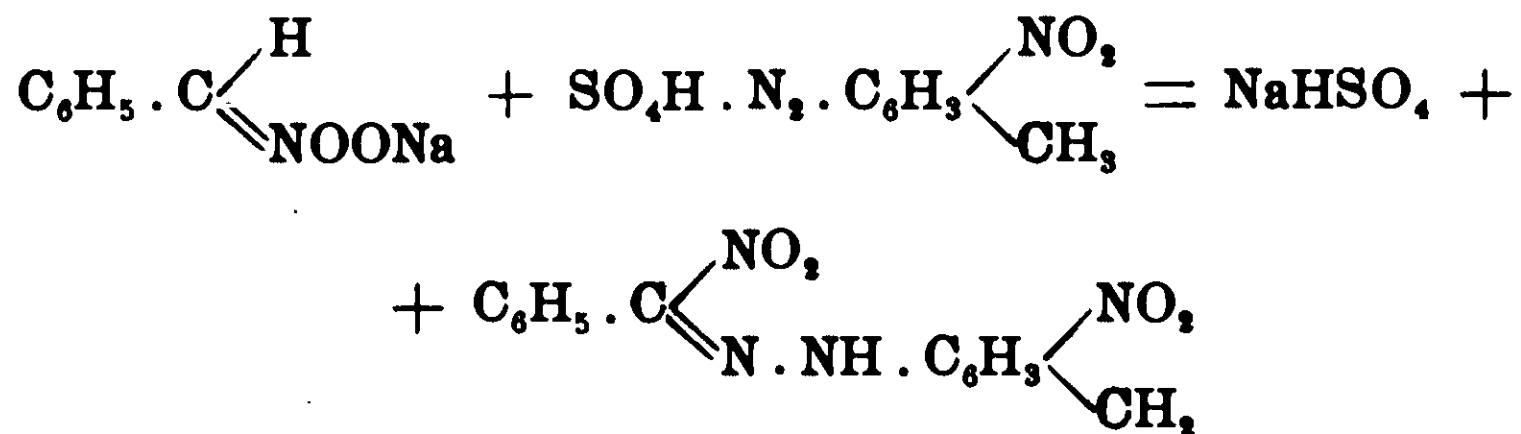
o-nitro-p-metilfenilidrazone della fenilnitroformaldeide.

$$C_6H_5 . C\left\langle{NO_2 \atop N . NH . C_6H_3\left\langle{NO_2 \atop CH_3}\right.}\right.$$

Dei due metodi di preparazione che ho già dato di questo composto [1], vale a dire azione dell'alcool sul sale di p-tolildiazonio del fenildinitrometano

[1] Gazz. chim. ital., *39*, I, 631 e II, 544 (1909).

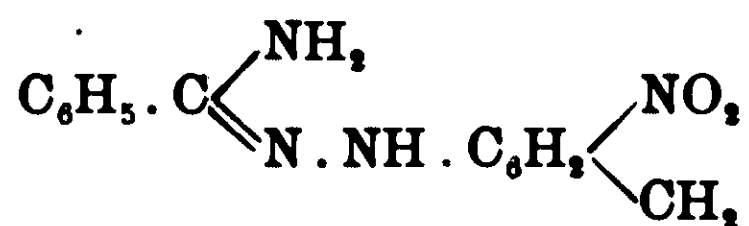
$$C_6H_5.C(N_2O_4)N_2C_6H_4CH_3 \longrightarrow C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow NO_2 \\ \searrow N.NH.C_6H_3\begin{matrix}\nearrow NO_2 \\ \searrow CH_3\end{matrix}\end{matrix}$$

e azione del solfato di m-nitro-p-tolildiazonio sul sale sodico del fenilmononitrometano

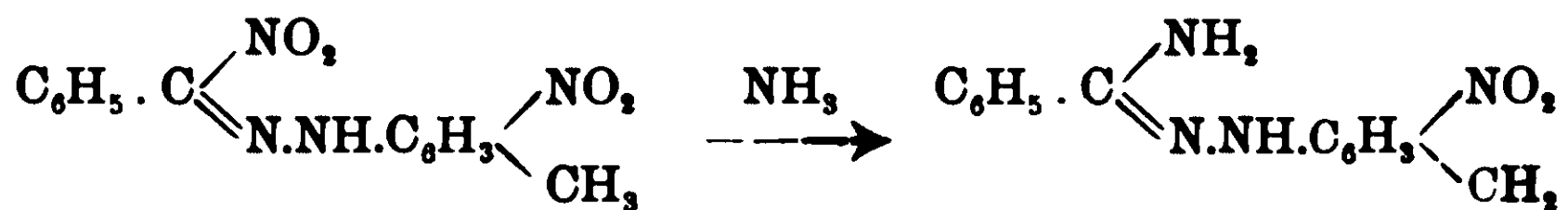
$$C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow H \\ \searrow NOONa\end{matrix} + SO_4H.N_2.C_6H_3\begin{matrix}\nearrow NO_2 \\ \searrow CH_3\end{matrix} = NaHSO_4 +$$

$$+ C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow NO_2 \\ \searrow N.NH.C_6H_3\begin{matrix}\nearrow NO_2 \\ \searrow CH_3\end{matrix}\end{matrix}$$

il primo dà un rendimento scarsissimo, il secondo un rendimento teorico e, naturalmente, è preferibile, per quanto più lungo.

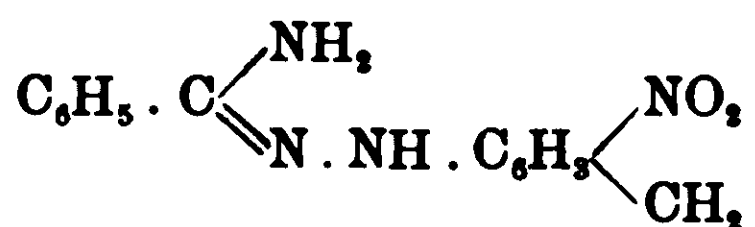
Il punto di fusione, o meglio di decomposizione, dell'o-nitro-p-metilfenilidrazone della fenilnitroformaldeide, varia a seconda del modo di riscaldamento, da 150° a 156°.

Benzenil-o-nitro-p-metilfenilidrazidina.

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow NH_2 \\ \searrow N.NH.C_6H_3\begin{matrix}\nearrow NO_2 \\ \searrow CH_3\end{matrix}\end{matrix}$$

Si prepara per azione dell'ammoniaca alcoolica sopra l'o-nitro-p-metilfenilidrazone della fenilnitroformaldeide

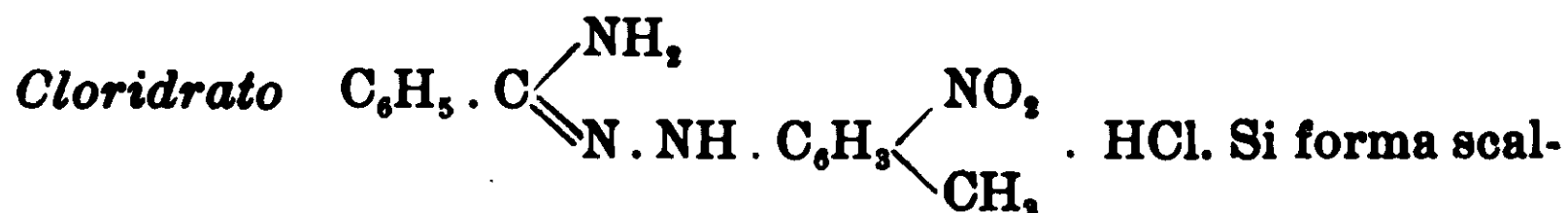
$$C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow NO_2 \\ \searrow N.NH.C_6H_3\begin{matrix}\nearrow NO_2 \\ \searrow CH_3\end{matrix}\end{matrix} \xrightarrow{NH_3} C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow NH_2 \\ \searrow N.NH.C_6H_3\begin{matrix}\nearrow NO_2 \\ \searrow CH_3\end{matrix}\end{matrix}$$

La reazione avviene lentamente e non è completa che dopo 24 ore; versando poi in acqua la soluzione rosso bruna ottenuta, la base precipita in fiocchi bruni e si purifica sciogliendola in acido acetico diluito, filtrando la soluzione per eliminare traccie di impurezza, e precipitandola con carbonato sodico.

La *benzenil-o-nitro-p-metilfenilidrazidina*

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown N . NH . C_6H_3\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown CH_3\end{matrix}\end{matrix}$$

così separata, è una polvere rosso bruna; cristallizzata da una miscela di benzolo e ligroina si presenta in lunghi e fini aghi rosso bruni a riflessi verdi, fusibili a 149°.

Gr. 0,0691 di sostanza fornirono cc. 12,7 di azoto ($H_0 = 732,00$ $t = 16°,5$), ossia gr. 0,014285. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{14}H_{14}N_4O_2$: azoto 20,74; trovato: azoto 20,67.

E' discretamente solubile anche a freddo in alcool, benzolo, cloroformio; poco a caldo e pochissimo a freddo in ligroina; quasi insolubile in acqua.

Cloridrato $C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown N . NH . C_6H_3\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown CH_3\end{matrix}\end{matrix} . HCl$. Si forma scaldando la base con acido cloridrico diluito e si separa per raffreddamento dalla soluzione in prismi giallognoli, fusibili a 260° con decomposizione, imbrunendo qualche grado prima.

Gr. 0,3400 di sostanza fornirono gr. 0,1603 di cloruro di argento. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{14}H_{14}N_4O_2 . HCl$: cloro 11,58; trovato: cloro 11,69.

E' poco solubile nell'acqua a caldo, pochissimo a freddo; solubile nell'alcool; insolubile nell'etere.

1-o-nitro-p-metil, 3-fenil, 5-metiltriazolo $\begin{matrix}NO_2 \diagdown \\ CH_3 \diagup\end{matrix} C_6H_3(C_2N_3)\begin{matrix}\diagup C_6H_5 \\ \diagdown CH_3\end{matrix}$

Si ottiene scaldando la benzenil-o nitro-p-metilfenilidrazidina con anidride acetica; cristallizzato dall'alcool si presenta in prismetti leggermente giallognoli fusibili a 120°.

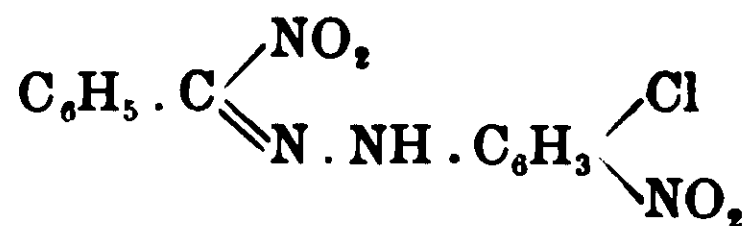
Gr 0,0754 di sostanza fornirono cc. 13 di azoto ($H_0 = 732,611$ $t = 20°$), ossia gr. 0,014401. Cioè su cento parti:

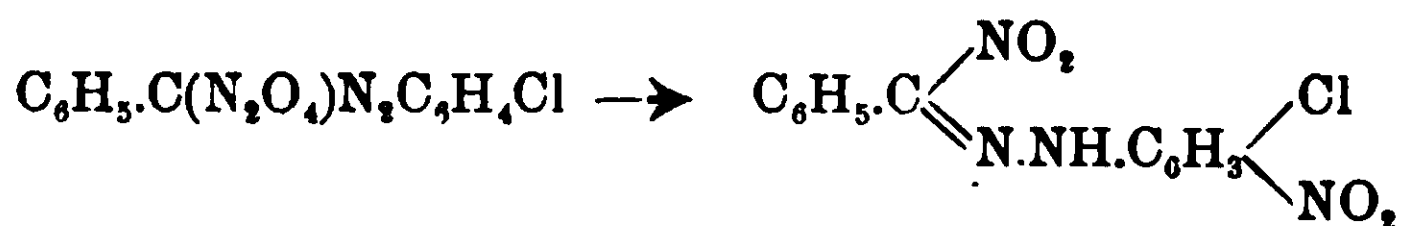
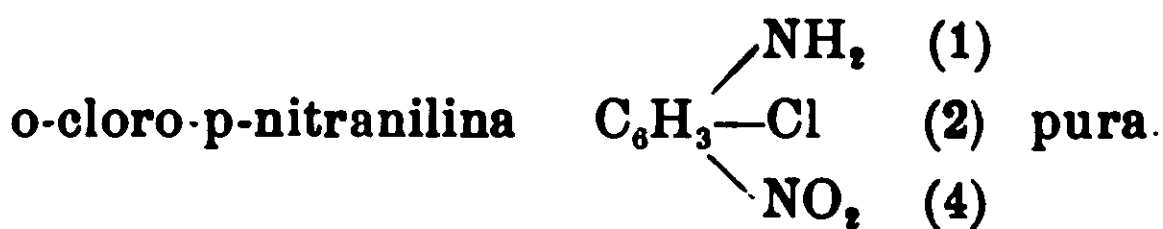
Calc. per $C_{16}H_{14}N_4O_2$: azoto 19,04; trovato: azoto 19,09.

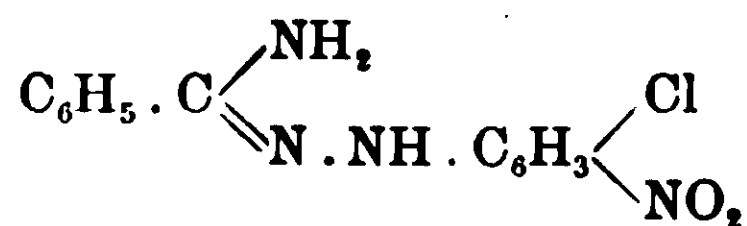
E' molto solubile a caldo e poco a freddo in alcool; poco solubile nell'etere; solubile in cloroformio e in benzolo.

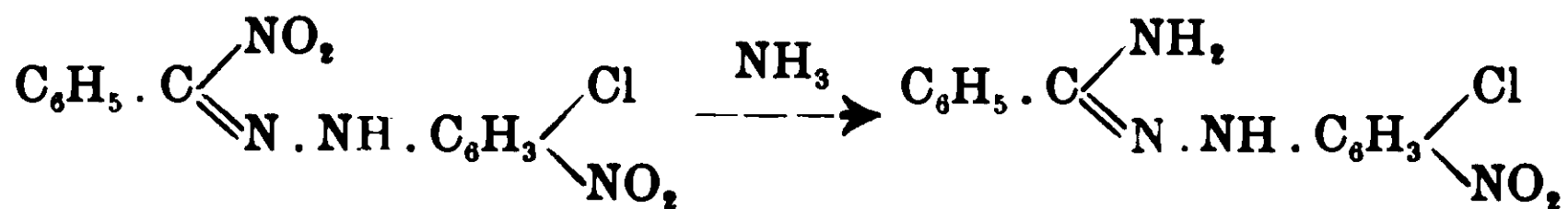
Benzenil-o-cloro-p-nitrofenilidrazina.

o-cloro-p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide.

$$C_6H_5 . C\begin{cases}NO_2 \\ N . NH . C_6H_3\begin{cases}Cl \\ NO_2\end{cases}\end{cases}$$

Questo composto non si può preparare che col metodo, del resto convenientissimo, già da me descritto ([1]), che consiste nell'azione dell'etere umido sul sale di o-clorofenildiazonio del fenildinitrometano

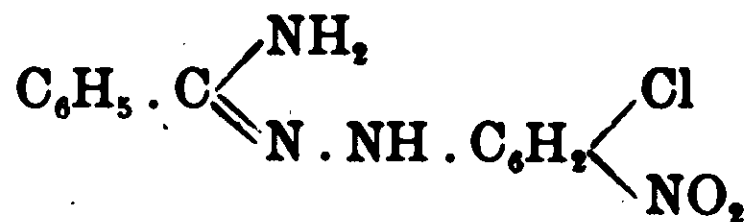
$$C_6H_5.C(N_2O_4)N_2C_6H_4Cl \longrightarrow C_6H_5.C\begin{cases}NO_2 \\ N.NH.C_6H_3\begin{cases}Cl \\ NO_2\end{cases}\end{cases}$$

La sintesi, analoga a quella dei nitroidrazoni precedenti, da fenilmononitrometansodio e solfato di o-cloro-p-nitrofenildiazonio non è praticamente possibile, data la difficoltà di procurarsi la o-cloro-p-nitranilina $C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (1) \\ Cl & (2) \\ NO_2 & (4)\end{cases}$ pura.

Benzenil-o-cloro-p-nitrofenilidrazidina.

$$C_6H_5 . C\begin{cases}NH_2 \\ N . NH . C_6H_3\begin{cases}Cl \\ NO_2\end{cases}\end{cases}$$

L'o-cloro-p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide reagisce rapidamente coll'ammoniaca alcoolica trasformandosi nella corrispondente idrazidina

$$C_6H_5 . C\begin{cases}NO_2 \\ N . NH . C_6H_3\begin{cases}Cl \\ NO_2\end{cases}\end{cases} \xrightarrow{NH_3} C_6H_5 . C\begin{cases}NH_2 \\ N . NH . C_6H_3\begin{cases}Cl \\ NO_2\end{cases}\end{cases}$$

la quale si ricava dalla soluzione, intensamente colorata in rosso vinoso, per aggiunta di acqua.

([1]) Gazz. chim. ital., *39*, I, 628 (1909).

La *benzenil-o-cloro-p-nitrofenilidrazidina*

$$C_6H_5 . C \begin{cases} NH_2 \\ N . NH . C_6H_3 \begin{cases} Cl \\ NO_2 \end{cases} \end{cases}$$

sciolta in acido acetico diluito e precipitata dalla soluzione (filtrata, allo scopo di eliminare traccie di impurezze) con carbonato sodico, costituisce una polvere rosso mattone; cristallizzata dal benzolo si presenta in aghi rosso ranciati o in aghi giallo oro. Gli aghi rossi a 145° ingialliscono per fondersi poi a 167°-68° che è anche la temperatura di fusione degli aghi gialli. Invece, come ho detto, la base precipitata dal suo acetato con carbonato sodico è rosso mattone, ma può assumere dopo qualche tempo, un colore giallo, già in seno al liquido dal quale si separa ([1]).

Gr. 0,1076 di sostanza fornirono cc. 18,5 di azoto ($H_0 = 737,731$ $t = 19°$), ossia gr. 0,020799. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{13}H_{11}N_4O_2Cl$: azoto 19,31 ; trovato : azoto 19,27.

E poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nel benzolo e nell'alcool; poco a caldo e meno a freddo nel cloroformio; insolubile in ligroina e nell'acqua.

Cloridrato $C_6H_5 . C \begin{cases} NH_2 \\ N . NH . C_6H_3 \begin{cases} Cl \\ NO_2 \end{cases} \end{cases} . HCl$. Si separa col raffreddamento mescolando una soluzione satura a caldo della base in alcool, con acido cloridrico diluito. Forma aghi appiattiti leggermente paglierini fusibili a 278° con decomposizione, imbrunendo qualche grado prima.

Gr. 0,5290 di sostanza fornirono gr. 0,4641 di cloruro di argento. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{13}H_{11}N_4O_2Cl$: cloro 21,71 ; trovato : cloro 21,70.

E' pochissimo solubile nell'acqua anche a caldo; solubile nell'alcool; insolubile nell'etere.

Ossalato $C_6H_5 . C \begin{cases} NH_2 \\ N . NH . C_6H_3 \begin{cases} Cl \\ NO_2 \end{cases} \end{cases} . H_2C_2O_4$. Si prepara

([1]) Un fenomeno analogo avviene colla benzenil-p-nitrofenilidrazidina della quale la varietà rossa si trasforma rapidamente a freddo in quella verde stabile. (Gazz. chim. ital., *40*, I, 83 (1910).

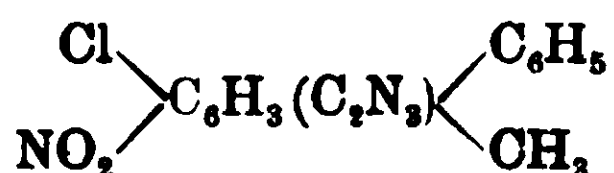
facendo bollire la base con una soluzione di acido ossalico; col raffreddamento si separa in laminette splendenti giallognole fusibili a 245° con decomposizione, imbrunendo qualche grado prima.

Gr. 0,0752 di sostanza fornirono cc. 10,2 di azoto ($H_0 = 727,527$ $t = 21°$) ossia gr. 0,011208. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{13}H_{11}N_4O_2Cl . H_2C_2O_4$: azoto 14,87; trovato: azoto 14,90.

E' poco solubile in acqua a caldo, pochissimo a freddo; solubile nell'alcool; insolubile nell'etere.

1-o-cloro-p-nitrofenil, 3-fenil, 5-metiltriazolo

$$\begin{matrix} Cl \\ NO_2 \end{matrix} > C_6H_3(C_2N_3) < \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Si forma scaldando la benzenil-o-cloro-p-nitrofenilidrazidina con anidride acetica, e cristallizza dall'alcool in fini aghi paglierini fusibili a 129°.

Gr. 0,0882 di sostanza fornirono cc. 14,2 di azoto ($H_0 = 730,629$ $t = 20°$), ossia gr. 0,015741. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{15}H_{11}N_4O_2Cl$: azoto 17,80; trovato: azoto 17,84.

E' discretamente solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool poco solubile nell'etere; solubile in benzolo e in cloroformio.

Torino, Istituto chimico della R. Università, Novembre 1909.

Direttore responsabile Prof. **Emanuele Paternò**

Tipografia Italia — Via Ripetta, 39.

Sull'energia degli elementi e sulla quantità che resta nelle combinazioni. Saggio di una teoria energetica dell'isomeria.

Nota di A. QUARTAROLI.

(*Giunta il 5 ottobre 1909*).

Considerazioni preliminari sull'energia posseduta dagli elementi e sulla parte di questa che viene emessa nelle reazioni chimiche.

Quando due elementi chimici entrano in combinazione. si ha il passaggio allo stato attuale d'una certa quantità dell'energia potenziale che essi contengono. Tale passaggio talora è trascurabile anzi si nota qualche volta un assorbimento di energia, perchè è necessaria pure una certa energia per produrre la demolizione della molecola dei corpi semplici.

Non però tutta l'energia di un elemento passa allo stato attuale quando l'elemento stesso entra in combinazione e neppure se ne trasforma una quantità di essa costante e indipendente dall'altro elemento col quale avviene la combinazione.

Se così fosse ogni elemento entrando in combinazione dovrebbe portare un contributo costante all'energia emessa, contributo il quale si potrebbe calcolare con facilità con un numero sufficiente di determinazioni sperimentali; si otterrebbero così per i vari elementi altrettanti moduli i quali permetterebbero di poter calcolare con una semplice somma, l'energia messa in libertà nella formazione di un determinato composto qualsiasi di formola nota. Si potrebbe pure calcolare una quantità finora sconosciuta e che solo apparentemente ostacolerebbe il calcolo detto sopra: il calore assorbito nella scomposizione della molecola degli elementi entrati in reazione.

Consideriamo p. es. 5 elementi: essi combinandosi a due a due possono dare origine a 10 combinazioni binarie; eseguendo per ciascuna una determinazione sperimentale dell'energia emessa si possono impiantare poi 10 equazioni e 10 sono appunto le incognite; cioè i moduli dei 5 elementi stessi e l'energia assorbita nella demolizione delle molecole rispettive.

Prendendo in considerazione un maggior numero di elementi, questi possono originare un numero di combinazioni di gran lunga superiore al numero delle incognite e quindi il calcolo potrebbe essere fatto anche se mancasse qualcuna delle combinazioni possibili fra due degli elementi considerati.

In conclusione, se ciascun elemento portasse un contributo costante all'energia sviluppata entrando in combinazione con un elemento qualsiasi, sarebbe assai facile calcolare per ogni elemento tale contributo.

Invece i fatti mostrano che ciò non è possibile e che invece gli elementi portano, nelle diverse combinazioni, un contributo variabile. Senza fare calcoli ci basti p. es. ricordare che la differenza fra il calore di formazione di un cloruro e di un ioduro (e ancor più di un cloruro e di un ossido) varia da elemento ad elemento anche in limiti larghissimi. ciò che invece non dovrebbe essere. perchè prendendo a considerare la differenza, s'elimina quella incognita che è il calore di formazione della molecola dell'elemento ed inoltre immutabili sono le differenze $(Cl_2) - (I_2)$, $(Cl_2 - O_2)$ ecc.

Dunque non solamente l'energia non si elimina tutta (ciò che d'altra parte è provato dal fatto che molti composti posseggono un'energica affinità chimica e possono combinarsi ad altri con forte sviluppo di energia) ma di essa non s'elimina neppure una quantità costante.

Evidentemente, quando 2 elementi A e B si combinano fra loro la quantità di energia perduta da A dipende da B e quella perduta da B dipende da A. Accade in certo qual modo come quando si compongono due forze; ambedue portano alla risultante un contributo (la loro proiezione su questa) il quale dipende dall'altra forza.

Possiamo nel modo più generico dire che l'energia emessa nella combinazione di A con B è una funzione di A e B. Ammesso che tale funzione sia suscettibile di un'espressione analitica, possiamo dire che detta energia è una funzione di un certo numero di costanti corrispondenti ad A e B.

Indichiamo perciò con Φ (A, B) l'energia svolta nella reazione A + B denotando appunto con Φ tale funzione nel modo più generico. Supponiamo che il composto AB si unisca ad un altro elemento C. La formola di costituzione ci potrà rappresentare questo terzo elemento come unito ad A o a B, o ad ambedue. Supponiamo

p. es. ohe la formola ci rappresenti C unito ad A. Ciò però non vuol dire che l'energia resasi libera nella reazione AB + C sia uguale a quella che sia libera nella reazione A + C = AC. Infatti nel composto AB l'elemento B ha solo una parte della sua energia, onde non è logico credere che si combini a C collo stesso sviluppo di energia che se fosse libero; considerazione questa che s'accorda col fatto che p. es. nei composti del tipo AB_2 il calore svolto nella reazione AB + B è minore di quello svoltosi nella reazione A + B, ad eccezione ohe nel composto CO_2 per l'enorme quantità di energia necessaria a disgregare la molecola del carbonio.

Dunque lo sviluppo di energia nella reazione AB + C sarà Φ(AB, C), il quale sarà più o meno diverso da Φ(A, C). Se al composto ABC si giunge invece dal composto BC per aggiunta di A, allora l'energia svolta nelle 2 fasi sarà Φ(B, C) + Φ(BC, A) (BC, A). E in generale sarà Φ(AB) + Φ(AB, C) diverso da Φ(BC) + Φ(BC, A) onde il contenuto d'energia dei 2 composti ABC così generati sarà diverso, ossia si avranno due isomeri secondo il ben noto concetto di *Ostwald.*

Da questo punto di vista, se anche partendo da AB o da BC si giunge allo stesso composto per aggiunta rispettiv. di C ed A ciò significa che in un caso si ha la scissione del composto binario e che la combinazione avviene sempre in un ordine preferito.

Così p. es. se ad un atomo di un elemento si uniscono contemporaneamente due atomi di un altro (ciò che può indicarsi con A + 2 B e A + B + B) sarebbe arbitrario ammettere Φ(A, 2 B) = Φ(A, B) + Φ(AB, B) e se si perviene sempre allo stesso composto vuol dire che si ha sempre la combinazione contemporanea o successiva di B + B ad A.

Comprenderemo meglio le idee svolte tentando di scegliere per Φ una funzione adatta alla rappresentazione dei fenomeni.

Definizione del combinante di due fattori.

Fino dal 1904 pubblicai una nota (¹) nella quale facevo appunto un primo tentativo per stabilire il contributo che gli atomi, entrando in combinazione, portano all'energia emessa. Incoraggiato dal parere di autorevoli Maestri ho continuato lo studio dell'argo-

(¹) Gazz. chim. ital., 1° semestre, 1904.

mento, anche in considerazione di vari fatti sperimentali da me osservati e che credo possano trovare un interpretazione dal punto di vista delle idee allora svolte.

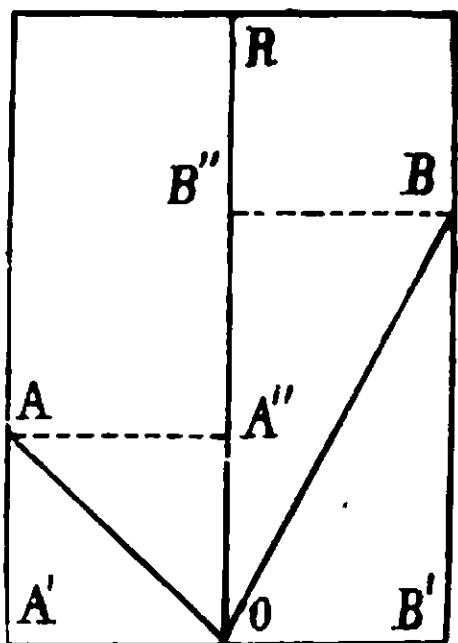
Come feci notare è assolutamente impossibile un'interpretazione scalare dei fenomeni relativi all'energia svolta nelle reazioni chimiche.

La differenza per es. fra il calore di formazione del cloruro di potassio e dell'ossido di potassio (il confronto è fatto per quantità equivalenti) è di 132 calorie; invece nel caso del litio tale differenza è di 46,6 calorie, del magnesio 7,8: nel caso poi dell'H la combinazione coll'ossigeno supera, per calore svolto, la combinazione col cloro. Evidentemente, nella formazione del cloruro di potassio viene emessa buona parte dell'energia contenuta nel K e nel Cl e quindi poca energia resta KCl: difatti scarsa è la affinità chimica di questo composto il quale tutto al più può entrare in combinazione dando qualche sale doppio, mentre nell'ossido di potassio resterà una quantità d'energia ben maggiore, ciò che sta d'accordo coll'energica attività chimica di questo composto.

Il concetto scalare di positività o negatività più o meno grande di un elemento è insufficiente per comprendere l'affinità chimica e l'energia emessa nelle combinazioni. Non si può costruire, come già ho fatto notare. una serie di elementi ordinati in modo che nelle combinazioni dei più lontani vi sia un maggior sviluppo di energia. Per esempio rispetto all'ossigeno il Rb. K. Li, Mg dovrebbero essere ordinati in un modo; rispetto al cloro in ordine perfettamente inverso.

Oltre il concetto scalare si potrebbe fare un'ipotesi. abbastanza giustificabile in apparenza e che si potrebbe chiamare delle *costanti proporzionali*: cioè vedere se è possibile far corrispondere agli elementi delle costanti tali che l'energia emessa nella combinazione di 2 qualunque di essi sia proporzionale ad ambedue le costanti. cioè al loro prodotto. Anche questa però è in disaccordo coi fatti, perchè per es. essendo (KCl) > (LiCl) dovrebbe essere (KCl) — (KI) > (LiCl) — (Li I) mentre invece è vero l'opposto.

Il concetto che si ha dell'affinità chimica è che gli elementi i quali sono più contrapposti per proprietà, sono quelli che più energicamente e con maggior sviluppo di calore reagiscono. Col concetto di elementi più o meno positivi o più o meno negativi si

viene a dare una traduzione, per così dire, scalare di tal modo di concepire l'affinità, traduzione affatto insufficiente alla spiegazione dei fenomeni; nel tentativo sopra citato si tentava di dare una rappresentazione più vasta coll'introduzione d'una speciale formazione vettoriale. Invece di considerare la distanza di due punti in un asse, come si fa traducendo graficamente il concetto di positività e negatività di un elemento, si considera il grado di contrapposizione di due vettori nello spazio o per meglio dire le due componenti che nella somma di due vettori s'eliminano a vicenda.

Siano 2 vettori OA e OB; sia OR il vettore risultante. Detti vettori portano rispettivamente un contributo OA" e OB" a quest'ultimo; le altre 2 componenti OA' e OB' (le quali s'ottengono proiettendo OA e OB sulla perpend. al vettor somma) sono uguali ed opposte.

E' appunto il valore assoluto di tali componenti che è stato chiamato *combinante* dei due vettori OA e OB e rappresenta il grado di contrapposizione di questi (tenendo conto in certo qual modo tanto dell'angolo che della lunghezza di detti vettori).

Ora il metodo di rappresentazione da me proposto è questo:

Immaginiamo di far corrispondere agli elementi tanti vettori, tali che la lunghezza del vettore ci rappresenti l'energia totale contenuta nell'atomo dell'elemento, la direzione quella particolare attitudine che ha l'elemento di cedere più o meno energia combinandosi con uno piuttosto che coll'altro elemento e che sarebbe in relazione cogli angoli reciproci; infine le 2 componenti uguali ed opposte che abbiamo chiamato *combinante* ci rappresentino quella porzione di energia di ciascuno dei due elementi che viene ceduta quando questi si combinano (compresa quella eventualmente assorbita nella disgregazione delle molecole degli elementi stessi). Finalmente la differenza fra la lunghezza del vettore rappresentante un elemento e il combinante di questo vettore con un altro corrisp. ad altro elemento, ci darà l'energia che il primo elemento conserva ancora nella combinazione.

Si vede subito che in tal modo resta molto allargato il vecchio concetto di positività e negatività e come si possa spiegare il fatto

di elementi quasi egualmente affini per un terzo, eppure discretamente affini fra loro. Il combinante di 2 vettori OA e OB e che indicheremo con $\Gamma_{A,B}$ è dato da

$$(1)\ \Gamma_{A,B} = \frac{AB \operatorname{sen} \lambda}{\sqrt{A^2 + B^2 + 2AB\cos\lambda}}$$

indicando A e B la lunghezza di detti vettori e λ l'angolo che fra essi intercede. Più comoda riesce la formola che dà $\Gamma_{A,B}$ in funzione delle componenti dei due vettori secondo un sistema di assi ortogonali. Indicando tali componenti rispettivo con $X_1 Y_1 Z_1$ e $X_2 . Y_2 , Z_2$ si ha

$$(2)\ \Gamma_{A,B} = \frac{\sqrt{\begin{vmatrix} Y_1 & Z_1 \\ Y_2 & Z_2 \end{vmatrix}^2 + \begin{vmatrix} Z_1 & X_1 \\ Z_2 & X_2 \end{vmatrix}^2 + \begin{vmatrix} X_1 & Y_1 \\ X_2 & Y_2 \end{vmatrix}^2}}{\sqrt{(X_1+X_2)^2+(Y_1+Y_2)^2+(Z_1+Z_2)^2}}$$

Dunque dopo la combinazione l'energia dei 2 elementi che indicheremo con A e B cui corrispondono i vettori OA e OB sarà diminuita d'una quantità $\Gamma_{A,B}$; quindi la quantità di energia che ad essi resta sarà rispettiv. $A - \Gamma_{A,B}$ e $B - \Gamma_{A,B}$.

Perciò l'energia di A, quando questo elemento è già entrato in combinazione, sarà rappresentata da un vettore avente sempre la medesima direzione, ma di lunghezza $A - \Gamma_{A,B}$ e quindi di componenti $X_1 \frac{(A - \Gamma_{A,B})}{A}$ $Y_1 \frac{(A - \Gamma_{A,B})}{A}$, $Z_1 \frac{(A - \Gamma_{A,B})}{A}$. Analogamente dicasi pel vettore $B - \Gamma_{A,B}$.

Ed è appunto della lunghezza e direzione di questo vettore che si dovrà tener conto per ciò che riguarda le combinazioni successive del composto con altri atomi [1].

È necessario aggiungere che v'è qualche caso nel quale le formole precedenti non possono applicarsi. Se la lunghezza dei vettori A e B è diversa, p. es. $A > B$, coll'aumentare dell'angolo fra

[1] Con tale concetto è profondamente modificata la primitiva rappresentazionedel fenomeno; in questa non avevo dato alla lunghezza del vettore il significato preciso di energia totale dell'elemento e consideravo pel calcolo delle combinazioni successive il vettor somma.

questi, il combinante $\Gamma_{A,B}$ finisce coll'essere uguale al vettore B. Ciò significherebbe che in tal caso tutta l'energia di B è perduta nella combinazione con A. Se l'angolo aumenta ancora le formole precedenti (1) o (2) non sono più applicabili, ma pure in questo caso non è difficile dare la risoluzione della questione. Poichè col crescere dell'angolo (mantenendo inalterate le lunghezze) cresce il valore del combinante $\Gamma_{A,B}$ fino a diventare uguale a B, da questo limite in avanti, siccome d'altra parte l'elemento B corrispondente non può cedere più della propria energia totale, il combinante resterà sempre uguale a B. Perciò prima d'applicare la formola (2) bisogna guardare che non sia $A > R^2 + B^2$, essendo R la lunghezza del vettore somma, A la lunghezza del maggiore vettore e B del minore. In questo caso, poco frequente del resto, il valore del combinante è senz'altro B.

Ora anzitutto interessa esaminare la questione se conoscendo i combinanti di un certo numero di vettori sconosciuti, associati a due a due, si possono dedurre le componenti incognite di questi vettori. Poichè posto che al combinante di due vettori corrisponda l'energia emessa nella combinazione dei due elementi corrispondenti, questo combinante si può determinare sperimentalmente e restano come incognite le componenti dei due vettori. Occorrerebbe perciò determinarle e fissare quindi per i vari elementi il vettore corrispondente, per poi controllare se in qualunque caso la corrispondenza fra il calcolo e l'esperienza è esatta.

Noi dobbiamo rammentare che ad ogni vettore corrispondono tre incognite (le tre componenti) e quindi ad n vettori $3n$ incognite. Bisogna avere un numero di vettori tale che associandoli a 2 a 2 si abbia un numero di casi possibili uguale a $3n$, cioè $\frac{(n-1)n}{2} = 3n$. Risolvendo si ha $n = 7$. Difatti a 7 vettori corrispondono 21 incognite e d'altra parte essi si possono associare a 2 a 2 appunto in 21 modi. Si avrebbe così un sistema d'equazioni sul tipo della (2) con un numero d'incognite uguale al numero delle equazioni.

E' evidente però che tale sistema non è risolubile algebricamente, ma tutto al più, noto i combinanti, si possono dedurre le componenti dei vettori mediante tentativi.

D'altra parte torna opportuno osservare che questo sistema ammetterà certo delle soluzioni onde si potrebbe in apparenza dedurre che per 7 elementi è possibile sempre stabilire vettori tali che i combinanti corrispondano a valori qualsiasi fissati in precedenza. Onde per stabilire se il sistema proposto s'adatta o no a rappresentare i fatti sperimentalmente osservati, parrebbe necessario considerare un numero maggiore di elementi perchè allora, superando le combinazioni a due a due di questi il numero delle incognite si potrebbero verificare delle impossibilità, dato che la funzione combinante non si prestasse a rappresentare i fatti. Ma ciò non è, e in realtà il sistema proposto non ha un'elasticità, per così dire, tanto grande da permettere di affermare l'esistenza dei vettori corrispondenti a 7 elementi per combinanti qualunque e la ragione è ovvia: il sistema d'equazioni ammetterà radici ma queste possono in gran parte o anche tutte essere immaginarie (essendo tutte le equazioni di grado pari).

Onde se ne può concludere che anche dato che per es. per soli 7 elementi si potessero determinare i vettori corrispondenti tali che i combinanti che originano trovino un perfetto riscontro nei fatti, non si avrebbe una semplice traduzione matematica di fatti, ma già un indizio che il metodo proposto si presta a rendere ragione dei fatti stessi.

Rappresentazione dell'energia totale degli elementi e della porzione di essa che viene emessa nelle reazioni chimiche.

Per dare qualche esempio sul quale fissare le idee ho preso a considerare alcuni dei principali elementi facendo corrispondere alla quantità rappresentata dai loro equivalenti [1] altrettanti vettori scelti, dopo molte ricerche e tentativi che per brevità ometto in modo che formando il combinante di due qualunque di essi, il valore di questo corrisponda all'energia emessa. Siccome ci è sconosciuta la quantità di calore necessaria per scindere le molecole degli elementi, più che i dati assoluti, noi consideremo le differenze fra il calore di formazione per es. dei fluoruri e cloruri cor-

[1] Ho trovato più comodo far corrisp. il vettore all'equiv. anzichè all'atomo. Del resto è perfettamente la stessa cosa: basta raddoppiare, triplicare ecc., il vettore (e quindi le sue componenti) a seconda della valenza che s'è attribuita all'elemento per avere il vettore corrisp. all'atomo.

rispondenti dei vari elementi e così dei cloruri e bromuri, cloruri e ioduri, cloruri e ossidi, cloruri e idruri ecc. Ciascuna di queste differenze come più volte s'è visto, dovrebbe essere costante secondo il concetto additivo, mentre si trovano delle variazioni tal volta enormi come vedremo nei vari casi. Con sole tre costanti per ogni elemento (le tre componenti del vettore corrispondente) noi possiamo approssimativamente rappresentare tutte queste variazioni. sicchè il metodo proposto rappresenta veramente, non una traduzione matematica, ma una sintesi di fatti. Non tutti gli elementi danno combinazioni ben definite con tutti gli altri: se così fosse e per tutte queste combinazioni esistesse la determinazione relativa, colle 240 costanti di 80 elementi p. es. si potrebbero rappresentare 6320 dati, senza contare tutte le combinazioni successive (p. es. di AB con B ecc.) le combinazioni ternarie, quaternarie ecc., delle quali parleremo in seguito.

Il tentativo da me fatto ha in fondo questo scopo « *di collocare a lato delle costanti atomiche dei principali elementi delle costanti di energia sì da rappresentare i fenomeni energetici, ossia le trasformazioni di energia che avvengono nei processi chimici, come colle costanti atomiche si rappresentano i fenomeni ponderali* ».

Cercherò dunque per ogni elemento di dare una costante che corrisponda all'energia totale dell'elemento e rappresentata dalla lunghezza del vettore e le *tre componenti d'energia* che ci permettano di dedurre la quantità che entra in giuoco nelle varie reazioni cogli elementi.

Naturalmente le cifre date dell'energia totale e componenti sono relative (sono riferite a energia cloro $=2$) e hanno valore solo per rapporti.

Abbiamo nella tavola seguente indicato con accenti la valenza degli elementi per ben intenderci sulla quantità che abbiamo chiamato equivalente.

Per es. nel caso di Pb tanto poteva prendersi Pb'' che Pb'''': la cosa è per noi perfettamente identica, solo bisogna avvertire qual'è la valenza che s'è considerata perchè non nascano dubbi nei calcoli. Volendo poi avere il vettore corrispondente all'atomo basta moltiplicare questo e quindi ciascuna delle sue componenti per 2, 3, 4, ecc. secondo la valenza.

Principali elementi	Costanti di energia proposte $r\ (= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$	Componenti d'energia		
		x	y	z
Li'	2,02	— 0,7	1.8	— 0,6
K'.	1.94	0,6	1,55	1,0
Na'	1,86	0,2	1,75	0,6
Ca''	1,78	— 0,61	1,56	— 0.6
Sr''	1.78	— 0,3	1,75	0.2
Ba''	1.75	0	1.75	0
Mg''	1,90	— 1,1	1,1	— 1.1
Zn''	1,28	— 0.5	1,1	— 0,4
Cd''	1,17	— 0,2	1.15	— 0.1
Hg''	0.93	0	0,84	0.4
Al'''	1,70	— 0,8	0,1	— 1,5
B'''	1,53	— 1,4	0,6	0,1
Cu''	1,02	— 0,5	0.9	0
Pb''	1,25	— 0,3	1,15	0.4
P'''	1,81	— 1,3	— 0,6	— 1.1
As'''	1.31	— 0,9	— 0,3	— 0.9
Sb'''	1,14	— 0.8	0.4	— 0,7
Bi'''	1,16	— 0.7	0.9	— 0.2
H'	1,10	— 0,9	0,32	— 0.55
O''.	1.45	— 0,8	— 0,5	1,1
Ce'	2,00	— 1,6	— 1,0	0,7
Br'	1,83	— 1.6	— 0.7	0.55
I'.	1.70	- 1,6	— 0,4	0,4
Fl'	2,29	— 1	— 1,8	1,0
C''''	0,844	0,68	0	— 0,5
Si''''	1.5	— 1.2	0,9	0

Con questi dati si può calcolare il combinante di due vettori qualsiasi corrispondenti a due elementi.

Diamo il calcolo limitandoci a quei casi che permettono un controllo mediante la determinazione sperimentale e tralasciando di calcolare il combinante di due elementi i quali non diano com-

binazioni ben definite e sui quali non esistano determinazioni sperimentali.

Pel carbonio il dato è incerto perchè basato sulla considerazione dei pochi composti inorganici sui quali c'è determiuazione e per il grande spostamento dovuto all'enorme calore di formazione della molecola del carbonio stesso.

Inoltre la combinazione coll'ossigeno non è confrontabile alle altre perchè si compie passando attraverso un composto intermedio CO, ciò che non avviene per es. per CH_4 e $C\,Cl_4$: mostreremo in seguito in che consiste la differenza. Invece se calcolato $HgCl_2$, $CuCl_2$ perchè non questi derivano da *HgCl* e *CuCl* ma questi dai primi e ci proponiamo appunto di mostrare in seguito l'importante differenza.

Nella tavola seguente noi troviamo il combinante di due elementi nel punto d'incrocio della colonna e della riga portanti alla testa il nome dell'elemento stesso.

	Fl	Cl	Br	I	H	O
Li.	1,94	1,60	1,43	1.26	0,56	1,34
K.	1,83	1,70	1,63	1 48	—	1.19
Na	1,79	1,64	1,52	1.40	—	1,21
Ca	1.75	1,50	1.36	1,20	—	1,30
Sr	1.76	1,53	1,43	1.26	—	1,20
Ba	1,75	1.60	1,48	1,35	—	1.29
Mg	1,74	1,40	1,24	1.09	—	1.31
Zn	1,29	1,17	1,08	0,97	—	1,09
Cd	1,17	1,14	1,07	0.99	—	1,03
Hg	0,9[illegible]	0,90	0.88	0,84	—	0,77
Al.	1,52	1,27	1,16	1.04	—	1.[illegible]0
B	1,22	0.79	—	—	—	0,78
Cu	1,04	0,93	0.86	—	—	0,85
Pb	1,25	1,13	1,05	0,96	—	0,92
P	—	0,92	0,83	0.76	0,50	1,10
As	—	0,79	0,73	0,68	0.30	0,91
Sb	1,09	0.90	0,82	0,71	0,06	0,96
Bi.	—	0,98	—	—	—	0,92
H	1,02	0,80	0,70	0.60	—	0,87
C	—	0.90	—	—	0,96	—
Si.	1,20	0,89	—	—	0.33	0,83

Ora vediamo se in tal modo si rappresenta veramente il variare delle differenze fra fluoruri e cloruri, cloruri e ioduri ecc. ecc. dei vari elementi.

Differenza fra il calore di formazione di fluoruri e cloruri.

Nella prima colonna indicheremo l'elemento, poi nelle successive rispettivamente il calore di formazione del fluoruro e cloruro (tutti i dati sono desunti dalle classiche ricerche del Berthelot) e la loro differenza, nell'ultima colonna la differenza dei combinanti, dedotta dai dati ora scritti.

Ben inteso che ci riferiamo sempre a quantità equivalenti, cioè non paragoniamo p. es. la differenza (KFl)—(KCl) colla differenza (BFl_3)—(BCl_3) ma con $^1/_3$ (BFl_3)—$^1/_3$ (BCl_3).

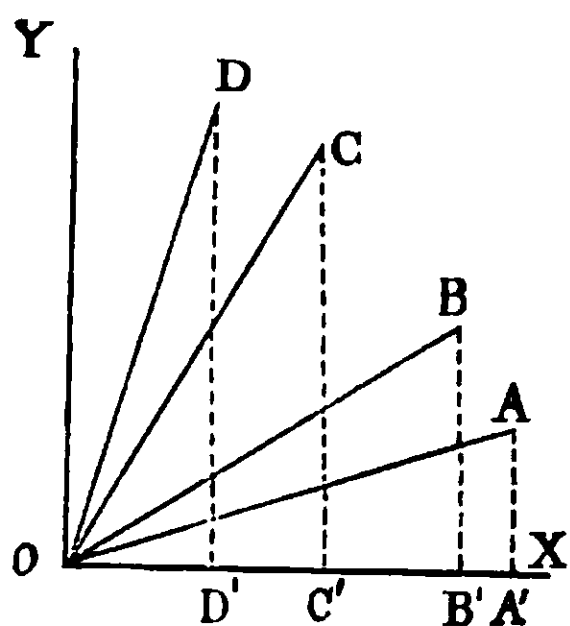
Così il calore di formazione che diamo nelle prime due colonne non è sempre il calore molecolare, ma il calore per quantità corrispondenti all'atomo gramma di Cl e Fl; così p. es. per BFl_3 o BCl_3 il calore molecolare è diviso per 3. La differenza è fatta sempre fra sostanze appartenenti allo stesso stato d'aggregazione quindi tra fluoruri e cloruri ambedue solidi o ambedue *gazosi* (ciò che è il caso ideale perchè nel caso di sostanze solide e liquide i confronti non sono mai esatti a causa delle differenze d'ordine fisico. differenze le quali s'esplicano nel diverso calore di fusione e di evaporazione). Però è da notarsi che in generale queste differenze sono abbastanze piccole in confronto dei calori di formazione, tranne qualche caso. Ho omesso naturalmente di considerare il caso di quei fluoruri il calore di formazione dei quali venne determinato in soluzione perchè non sono confrontabili.

Per facilitare il raffronto ho ordinato gli elementi nell'ordine decrescente delle differenze fra fluoruri e cloruri, così p. es. ho messo prima il B in cui la differenza è massima e ultimo il Pb in cui la differenza è minima.

Contrassegno con asterisco quei dati nei quali il calcolo si discosta di più dal risultato sperimentale, perchè su tali maggiori eccezioni ritorneremo in seguito. E' da notarsi che per quanto con un maggior numero di tentativi si potesse avvicinare ancora più i fatti alla teoria, tuttavia le eccezioni più forti (le quali sono precisamente quelle segnate con asterisco) è assolutamente impossibile toglierle variando opportunamente le componenti di alcuni

vettori e ciò è interessante pel fatto che vedremo che queste eccezioni si coliegano a un altro ordine di fenomeni.

	Calore di formazione fluoruro	Id. cloruro	Differenza	Differenza dei combinanti
B	73,3	29.7	48,6	0,43
Mg.	105,3	75,6	29,7	0,34
Si	59,9	30.4	29,5	0,31
Ca	109,2	84,9	24,3	0,25
Sr	112,9	92.3	20,6	0,23
Sb	47,0	30,4	16.5	0,20
H	38,5	22,0	16,5	0,22
Ba [1].	$\frac{x + 95.5}{2}$	$\frac{x + 63.7}{2}$	16,1	0,15
Na	110,7	97,9	12,8	0,15
K	118,1	105,7	12,4	0,13
Pb	53.8	41,9	11,9	0,12

Come si vede tali variazioni sono molto notevoli. Pel boro abbiamo uua differenza di 48 1 calorie, pel piombo di 11,9.

I dati mostrano che col nostro sistemadi rappresentazione si può spiegare tale va zione; ma possiamo rendere più intuitivo vantaggio dalla rappresentazione nello spa con un esempio grafico. Noi abbiamo ppresentato il K, Na, Pb ecc. e in generale tutti gli elementi che presentano una debole differenza fra fluoruro e cloruro con vettori a grande angolo con Fl e Cl.

Osserviamo la figura di fianco.

[1] x indica il calore di formazione di BaO che non è noto con sicurezza. Secondo Guntz $x = 133,4$ e secondo Thomsen $x = 126,4$.

Siano OA, OB, OC, OD 4 vettori che per semplicità supporremo uguali, e in piano. Sia l'angolo fra OA e OB uguale all'angolo fra OC e OD. Si formi il conbinante di questi vettori con altri 4 simmetricamente posti rispetto Oy. Non v'è bisogno di dimostrazione per vedere che le differenze dei combinanti generati dalla prima coppia di vettori (OA e OB coi simmetrici) e la differenza dei combinanti della seconda copia (OC e OD coi simmetrici) sono diverse e precisamente la prima, formata da vettori a maggior angolo è più piccola.

Infatti la prima differenza è rappresentata da B'A', la seconda da D'C'.

Tornando ai nostri dati aggiungerò che pel litio è stato determinato solo (LiFl) in soluzione; siccome per altro pei fluoruri alcalini si constata che la differenza fra il calore di formazione allo stato solido o disciolto è piccolissima, ammettendo altrettanto pel litio, si trova che la differenza dei combinanti è maggiore di quella che si dovrebbe aspettare dai dati sperimentali.

Osserviamo ciò perchè anche nel caso delle differenze fra cloruri e ioduri, cloruri e bromuri, la differenza dei combinanti pel Li è troppo elevata. Se si fanno tentativi per abbassarla, allora diventa troppo piccola la differenza fra cloruro ed ossido. Vedremo in seguito la probabile ragione di una tale eccezione.

Differenza fra cloruri e ioduri.

I dati sono riferiti al calore di formazione partendo da I gazoso. Anche queste differenze sono molto variabili raggiungendo un massimo di 26.8 calorie nel magnesio e un minimo di 8,7 nel mercurio.

Tali differenze stanno in sufficiente accordo colle differenze dei combinanti, eccettuato, come s'è detto, una leggera deviazione nel caso del litio.

	Calore di formazione cloruro	Id. ioduro	Differenza	Differenza dei combinanti
Mg	75.6	48,8	26,8	0.31
Li	93,9	68,0	25,9	0,34
Ca	84,9	60.4	24,5	0,30
Sr	92,3	68,2	24.1	0.27
Al	53,9	30,2	23,7	0,23
Na	97.9	75,9	22.0	0,24
H	22,0	12.3	21,6	0,20
Ba	$\frac{x + 63,7}{2}$	$\frac{x + 16,3}{2}$	20,0	0,25
K	105,7	87.0	18.7	0,22
Zn	48.7	31,4	17,3	0,20
Cd	46.8	31.2	15,6	0,15
Pb	41.9	26,7	15.2	0,17
Sb	30.4	16,4	13.9	0,19
P [1]	25,5	10,4	12,8	0,16
As [2]	23.7	11,3	12,4	0.11
Hg	26.6	19,4 a 19,7 [2]	7,8 o 8.7	0,06

Differenza fra cloruri e bromuri.

Sono naturalmente meno accentuate di quelle fra cloruri e ioduri, tuttavia anche in questo caso le differenze variano sensibilmente da elemento a elemento. Pel litio al solito si trova pei combinanti una differenza un po' troppo forte.

[1] Per mancanza di determinazioni corrispondenti bisogna contentarsi della differenza fra PCl_3 liquido e PI_3 solido, differenza che sarebbe un po' maggiore confrontando allo stesso stato (col. lat. fus. PCl_3). Lo stesso dicasi per As.

[2] Secondo che si tratta della forma gialla o rossa.

I dati sperimentali sono riferiti alla formazione partendo da Br gazoso.

	Calore di formazione cloruro	Id. bromuro	Differenza	Differenza dei combinanti
Mg.	75,6	64,3	11,3	0.16
Ca	84,9	74.3	10.6	0.14
Li	93.9	83,9	10.0	0,17
H	22,9	12,3	9.7	0,10
Sr	92.3	82,7	9,6	0.13
Al	53.9	44,3	9,6	0,11
Ba	$\frac{x + 63.7}{2}$	$\frac{x + 46,6}{2}$	8.5	0.12
Na	97.9	89.8	8.1	0.12
P	25,5	18.6	6.9	0.09
Cd	46,8	40,1	6.7	0.08
Zn	48.7	41.7	6.5	0.08
K	105.7	99.3	6.4	0,07
Sb	30.4	24,1	6.3	0.08
Pb	41.9	36.8	5.1	0.08
As	23,7	18.9	4.8	0,06
Hg.	26,6	24,0	2.6	0.02

Differenze fra cloruri e ossidi.

E' nel caso appunto dei cloruri ed ossidi che si riscontrano le maggiori differenze. Dal potassio nel quale si ha una differenza di 56,6 calorie si arriva ad elementi nei quali il calore di formazione dell'ossido supera quello del cloruro.

In certi elementi come silicio e boro, l'ossido supera il cloruro di un numero di calorie più forte che non prevedano i rispettivi

combinanti. Se si tenta di modificare le componenti dei vettori di detti elementi in modo da rappresentare esattamente la differenza fra il calore corrispondente all'ossido e quello corrispondente al cloruro, allora è impossibile far corrispondere le altre differenze fra fluoruri, cloruri, ioduri, ecc. Parleremo più esattamente di ciò dando col nostro metodo la rappresentazione della polimeria, fenomeno questo del quale la teoria della valenza non dà che spiegazioni arbitrarie. Rammentiamo per ora che si crede che Si e B diano coll'ossigeno combinazioni polimerizzate, come lascia sospettare l'enorme, anormale differenza fra la volatilità dell'ossido e quella del cloruro.

Qualche piccola differenza si riscontra pure pel caso di Sr, As, Sb; ma in complesso è rappresentato con sufficiente approssimazione il forte variare delle differenze negli elementi considerati, a partire dal K fino a H.

	Calor di formazione cloruro	Id. ossido	Differenza	Differenza dei combinanti
K	105.7	49.1	56,6	0.51
Na	97.9	50.4	47.5	0,43
Ba	$\frac{x + 63,7}{2}$	$\frac{x}{2}$	31,8	0,31
Sr	92,3	65.6	26,0	0,33
Li	93,9	70.6	23,3	0.24
Ca	84.9	65,7	19.2	0.20
Pb	41,9	25,4	16,5	0,21
Hg.	26.6	10.7	15,9	0,13
Cd	46,8	33,1	13,7	0.11
Bi	30.2	23,2	7,0	0.07
Cu	25.7	19.8	6.7	0.08
Zn	48.7	42,4	6,3	0.08
Mg.	75.6	71.7	3.9	0,09
Sb	30.4	27,8	2.5	— 0,06
As ([1])	23.7	26,1	— 2.3	— 0,12
H	22.0	29,1	— 7.4	— 0,08
Al	53,9	63.3	— 9,4	— 0,03 *
Si ([2])	32,1	44.9	— 12,8	0.06 *
B	29,7	45.4	— 15,8	0,01 *

Pel carbonio non s'è fatto nessun confronto, non essendo CCl_4 confrontabile con CO_2 per ragioni che vedremo in seguito.

([1]) Mentre per gli altri elementi la differenza è fatta fra il calore di formazione di ossidi e cloruri nello stesso stato di aggreg., per l'As è nota solo la determinazione di $AsCl_3$ liq. e As_2O_3 solido, ciò che porta certo a una differenza un po' troppo elevata. Infatti ($AsCl_3$) sol. > (As_3Cl) liq.: onde la differenza negativa — 0,12 diminuirebbe.

([2]) $SiCl_2$ liq. e SiO_2 solido.

Differenza fra cloruri e idruri.

Per gl'idruri non possiamo portare tanti casi perchè i metalli non danno in generale combinazioni ben definite con H. Solo per Li si ha un composto ben definito Li H, pel quale abbiamo anche la determinazione termochimica.

Enormi sono qui le variazioni delle differenze; coll'elemento Li si ha una differenza di 76.9 calorie e coll'ossigeno di -7.5; cioè l'idruro di quest'ultimo elemento supera pel calore di formazione il cloruro.

I dati tornano tranne che per As pel quale si trova una differenza di combinanti un po' bassa.

	Calore di formazione cloruro	Id. idruro	Differenza	Differenza dei combinanti
Li	93.9	17,5	76.9	1,04
Sb	30,4	— 28,9	59.3	0,84
As	23.7	— 14,7	38,4	0.46
Si	32,1	— 1.7	33,8	0.56
P	25.5	1,63	23,8	0.42
C	17.1	4,7	12,4	0,21
O	— 7.5 (1)	29.1	— 0.36	— 0,47

Osservazioni varie. — Particolari difficoltà presenta il calcolo delle componenti del vettore corrispondente allo zolfo.

Prendendo p. es le componenti $x = -0,36$, $y = -0,93$, $z = -0,6$ si spiega contemporaneamente il forte sviluppo di calore che si ha nelle combinazioni di questo elemento coi metalli alcalini e coll'ossigeno e il debole sviluppo che si ha coll'idrogeno.

Ma è difficile rappresentare contemporaneamente le differenze fra solfuri, cloruri ed ossidi dei metalli; particolarmente pel litio e metalli alcalino terrosi, perchè dovendo far corrispondere le differenze sperimentali con quelle calcolate bisognerebbe eseguire

(1) Il combinante di Cl e O è 0.40.

spostamenti tali che non tornerebbero più bene le differenze precedentemente viste.

Sulle probabili ragioni di ciò dovremo tornare in seguito.

Così dicasi pel selenio e tellurio; essi possono rappresentarsi con vettori gradatamente più brevi e ravvicinantisi per direzione al vettore H; e con questo si rappresenta contemporaneamente lo scarsissimo sviluppo di calore con H (sì che il calore necessario per la scissione delle melecole supera il calore prodotto). lo sviluppo di calore meno forte che nel caso delio solfo coi metalli e più forte cogli alogeni ecc.

Ma incontriamo difficoltà per rappresentare le differenze nei singoli metalli; p. es. $(Li_2 Se) > (K_2Se) > (Na_2Se)$, mentre le componenti del Na occupano una posizione intermedia fra quelle di Li e K. Tratteremo poi in esteso questi casi.

Abbiamo, come s'è visto, omesso di confrontare p. es. CO_2 con $C\,Cl_4 . CH_4$ ecc. In generale quei composti che raggiungono un determinato limite di combinazione passando attraverso a composti intermedi non sono paragonabili a quelli che si hanno direttamente; vedremo poi in che consiste precisamente la differenza e cercheremo anche d'illustrarla con nuovi fatti sperimentali. Può darsi però che vi siano composti che si formino passando attraverso a un composto intermedio non isolabile, in modo che un tal passaggio non s'avverte: di tutto ciò tratteremo nel nostro saggio di una teoria energetica dell'isomeria.

Per ora aggiungiamo qualche altra osservazione.

Il combinante di Cl con O è 0,40; di I con O è 0,52; ciò che rappresenta il maggior calore che si sviluppa nella combinazione di I e O; però non si poteva riportare tale confronto nelle tavole precedenti perchè si tratta di dati non esattamente confrontabili e pei quali bisognerebbe introdurre le considerazioni che svolgeremo nel capitolo seguente sulle combinazioni successive.

Se noi calcoliamo i combinanti l'ClI, l'ClBr, l'BrI otteniamo valori decrescenti in questo ordine e tali sono appunto i deboli calori di formazione dei composti ClI, ClBr, BrI.

L'azoto dispiega un'energia scarsissima in tutte le sue combinazioni, ma ciò forse è in gran parte da attribuirsi alla difficoltà di scissione della sua molecola, ossia al calore di formazione di N_2. Ad ogni modo si tratta di cifre troppo piccole per poter con si-

curezza cercare di calcolar le componenti. Forse il vettore ha una direzione non molto diversa di Cl e O dato il debolissimo calore di combinazione con questi composti (superato dai calori molecolari di formazione degli elementi) e l'emissione di calore nelle combinazioni con H o metalli. E' probabile che i gaz inerti dell'aria contengano una quantità minima o nulla di energia chimica e siano quindi rappresentabili con vettori pressochè nulli, escludendo la mono atomicità della molecola la possibilità di un forte calore di formazione delle loro mol. dagli atomi.

Se noi osserviamo gli elementi appartenenti allo stesso gruppo del sistema periodico noi vediamo che col crescere del peso atomico, diminuisce la lunghezza del vettore che ne rappresenta l'energia, e la direzione tende ad accostarsi alla direzione dei metalli alcalini. p. es. del vettore rappresentante il K. Basta consultare la prima tavola che dà le componenti. E' noto che la così detta positività di un elemento, dedotta dal comportamento chimico (prescindendo dal diverso significato che tale parola ha nella teoria delle soluzioni) può essere intesa in un duplice modo. Per es. lo *Zn* si può considerare più positivo di Hg perchè reagisce con maggiore energia e con maggiore sviluppo di calore coi metalloidi e cogli acidi; Hg può considerarsi più positivo di *Zn* perchè non reagisce come questo colle basi. Dal nostro sistema risulta che l'energia totale dello *Zn* è molto maggiore dell'energia totale di Hg; però la direzione del vettore di quest'ultimo s'accosta assai alla direzione degli alcalini e si scosta molto da quella p. es. degli alogeni invece la direzione del vettore *Zn* è diversa da quella degli alcalini e meno discosta da quella degli alogeni. Onde succede che nel caso di Hg si libera una percentuale maggiore dell'energia totale che nel caso dello Zn, la quale però non basta a raggiungere la quantità di energia emessa da quest'ultimo. Il fatto poi che il vettor Zn forma un angolo notevole cogli alcalini può giustificare le combinazioni dello Zn colle basi, pur senza voler entrare per ora a definire la costituzione di queste.

Riassumendo noi abbiamo dunque colle tre costanti fissate per i vari elementi rappresentato approssimativamente le differenze fra i calori di formazione fra fluoruri e cloruri, cloruri e ioduri, cloruri e bromuri, cloruri e ossidi, cloruri e idruri e vari altri fenomeni.

Così questo variare delle differenze (come s'è visto tali variazioni possono oltrepassare il limite di 100 calorie!) il quale alla sua volta è diversissimo nei 5 casi esaminati, sia per quantità, sia per l'ordine degli elementi rispetto alle differenze, viene rappresentato sempre con le stesse costanti, mentre che col concetto additivo e con quello delle costanti proporzionali non si poteva rendere ragione neppure d'una serie di differenze.

È da notarsi che nei dati termochimici non si può raggiungere certo quel grado di precisione che si raggiunge nelle determinazioni ponderali, che qualche differenza anche abbastanza notevole è imputabile a differenza di struttura fisica (¹) e che finalmente le costanti stesse che ho assegnato agli elementi più che altro per poter fissare le idee su casi concreti e poter svolgere un saggio di una teoria energetica dell'isomeria, sono suscettibili di miglioramento continuando con pazienza il lavoro faticoso dei tentativi: quelli già ottenuti rappresentano per se stessi una mole enorme di prove. Infine, come s'è detto, molte delle deviazioni maggiori dipendono da altre cause che ci proponiamo di svolgere nei capitoli seguenti.

È bene avvertire che noi cerchiamo di rapnresentare l'energia svolta nelle combinazioni fra elementi, non la facilità colla quale una reazione avviene perchè come sappiamo non v'è relazione ben definita fra questa e quella; p. es. certe reazioni che si compiono con debole sviluppo di calore avvengono con facilità a freddo (p. es. NO e O, Hg e S ecc.) mentre altre che si compiono con fortissimo sviluppo di calore richiedono per avvenire qualche impulso artificiale.

Energia che resta agli elementi già entrati in combinazione. Combinazioni di composti con elementi o composti. — Le costanti

(¹) S'è già detto che i confronti più esatti sono quelli fra sostanze la cui determinazione termochimica può farsi al o stato gazoso (p. es. H Cl e H_2O). Facendo il confronto fra sostanze allo stato solido (p. es. fra K Cl e KI) intervengono quelle forze fisiche che sono misurate del calore latente di fusione e di ebollizione. Queste variano infatti da sostanza a sostanza: però in generale si osserva esaminando le tavole termochimiche, che la differenza fra il calore di formazione di 2 sostanze determinate entrambe allo stato gazoso o entrambe allo stato solido, non varia entro limiti molto estesi, specialmente in confronto alle cifre che danno i calori molecolari di formazione: almeno nella maggior parte dei casi. Però queste variazioni sono sempre una causa d'inesattezza e in qualche caso anche d'errore.

precedentemente assegnate ai vari elementi per quanto poste dapprincipio al solo scopo di rappresentare i fatti anzidetti, possono al tempo stesso rappresentarne molti altri, specialmente per ciò che riguarda il calore svolto nelle reazioni di composti con elementi. Esponiamo vari casi:

Composti peralogenati:

Consideriamo p. es. il composto KCl. Abbiamo rappresentato l'energia dell'atomo di K e Cl con vettori di lunghezza rispettiv. 1,94 e 2,00. Il combinante ΓK/Cl è 1.70. Dunque dopo la combinazione resterà al K l'energia $1.94 - 1.70 = 0.24$; al Cl l'energia $2,00 - 1.70 = 0,30$.

Secondo le convenzioni fatte rappresenteremo l'energia del K e Cl nella combinazione KCl con un vettore di lunghezza rispettivamente 0,24 o 0,30, avente la stessa direzione dei vettori primitivi. Le componenti di questi vettori saranno facilmente calcolabili moltiplicando le componenti primitive rispettivamente pei coefficienti $\frac{0,24}{1.94}$ e $\frac{0,30}{2,00}$.

Per maggior semplicità indicheremo d'ora in avanti con (K-Cl) il vettore residuo, per così dire, K dopo la combinazione con Cl e con (CL-K) il vettore residuo Cl dopo la combinazione con K. ecc.

Con ragionamento analogo si possono ricavare le componenti dei vettori residui (K — Br) e (K — I). E si avrà così:

Compon.	del	vettore	(K — Cl)	$x = 0.074$	$y = 0,192$	$z = 0.124$
»	»	»	(K — Br)	$= 0,096$	$= 0,248$	$= 0,160$
»	»	»	(K — I)	$= 0.142$	$= 0,367$	$= 0,237$

Ora questi composti danno combinazioni con altri 2 atomi di alogeno e specialmente ben definite sono KBr_3 e KI_3.

Calcoliamo perciò il combinante dei 3 vettori residui (K — Cl), (K — Br), (K — I) coi vettori corrispondenti rispettiv. a Cl_2, Br_2, I_2 (i quali si otterranno semplicemente raddoppiando le componenti di Cl, Br e I). Si avrà:

$$\Gamma(K - Cl) / Cl_2 = 0.24$$
$$\Gamma(K - Br) / Br_2 = 0.31$$
$$\Gamma(K - I) / I_2 = 0,46$$

poichè siamo appunto nel caso che il combinante pareggia il minor

vettore; il che indicherebbe che tutta l'energia del K è scomparsa in queste combinazioni. In corrispondenza a questi dati si ha che KCl_3 è il più instabile e mal definito; che la combinazione $KBr + Br_2$ avviene con lo sviluppo di 10,3 calorie e la combinazione $KI + I_2$ con 13,6 calorie.

Si rappresenta pure la grande differenza fra il calore svolto nelle reazioni $K + Cl$ ecc. e $KCl + Cl_2$. Naturalmente non vi può essere corrispondenza esatta fra i rapporti delle calorie e i rapporti dei combinanti a causa dell'energia necessaria a scindere le molecole di K, Cl ecc. (anche pel K non possiamo certo ammettere con certezza la monoatomitità allo stato solido).

Per es. per $K + I$ e $KI + I_2$ si ha il rapporto di calorie $\frac{87}{13,6}$ e il rapporto di combinanti $\frac{1,48}{0,46}$. Quest'ultimo è molto minore del primo; ma anche il rapporto $\frac{87}{13,6}$ diminuirebbe notevolmente aggiungendo al numeratore il calore assorbito nella scomposizione delle molecole di K e Cl, e al denominatore il calore assorbito nella scomposizione di un numero doppio di mol. di cloro.

E qui torna opportuno aggiungere un'osservazione. Se noi riguardiamo i dati riportati nel precedente capitolo, vediamo che tranne il caso di elementi come il carbonio e pochi altri pei quali si deve presumere un fortissimo calore di formazione della molecola, in generale le reazioni esotermiche fra 2 elementi corrispondono a combinanti non mai inferiori a 0,40 e per solito superiori a 0,60; le reazioni a sviluppo di calore pressochè nullo a combinanti da 0,40 a 0,60, le reazioni endotermiche a combinanti in generale sotto 0,40.

Ora mi preme far notare che anche a prescindere dai concetto che per la demolizione delle molecole degli elementi occorra calore, questa mancanza di proporzionalità fra le calorie sviluppate in una reazione e il combinante che le rappresenta s'è dovuta porre se si voleva veramente rappresentar bene il variare delle differenze fra i calori di formazione di cloruri e bromuri, cloruri e ossidi ecc., ecc. Per dare un esempio si ha che $H(g) + I(g) = HI(g) + 0,4$ calorie.

Ammettendo la corrispondenza perfetta fra combinante e calore sviluppato senza tener conto del calore necessario a disgregare le

molecole H_2 o I_2, ne seguirebbe che Γ_{HI} dovrebbe avere un valore estremamente piccolo; e non potendo questo dipendere da brevità dei vettori di H e I perchè questi con altri elementi danno combinazioni con forte sviluppo di calore, bisognerebbe ammettere che detti vettori avessero una direzione quasi identica: ora in tal caso per quanto si facessero variare le lunghezze nou si potrebbero mai avere combinanti che corrispondessero al variare delle differenze del quale v'è trattato nel precedente capitolo. Onde anche senza preoccuparci nella necessità di tener conto del calore di formazione delle molecole degli elementi (pel fatto che facendo le differenze questi s'eliminano), il nostro sistema ce ne mostra indirettamente l'esistenza, ciò che in certo qual modo costituisce una controprova della sua attitudine a rappresentare i fatti.

Ora esaminiamo il caso dei pentacloruri, pentabromuri ecc., ecc. di P, As, Sb. In questo caso è necessario per comprendere meglio i calcoli riferirci ai dati corrispondenti agli atomi anzichè a quelli corrispondenti agli equivalenti.

Abbiamo fissato come energia corrispondente all'equiv. del P 1,81; perciò l'energia corrispondente all'atomo sarà $1{,}81 \times 3 = 5.43$.

Il combinante di P e Cl è 0,92; perciò l'energia perduta dall'atomo del P nella sua combinazione con 3 Cl sarà $0.92 \times 3 = 2{,}76$ e perciò quella rimasta sarà $5.43 - 2{,}76 = 2{,}67$.

Il vettore corrisponde all'atomo di P dopo la sua combinazione con 3 Cl avrà perciò le componenti che già abbiamo assegnato per l'equiv. del P moltiplicate pel coefficiente $\frac{2{,}67}{1.81}$ e cioè

$$x = 1.91\,,\ y = -0{,}88\,,\ Z = -1.61.$$

Con ciò si può calcolare il combinante di ($P\text{-}Cl_3$) con Cl_2 e analogamente gli altri simili.

Sì che si ha (limitando i calcoli principalmente a quei casi pei quali si ha il dato sperimentale)

$$\Gamma(P - Cl_3)/Cl_2 = 1{,}54 \qquad \Gamma(P - Br_3)/Br_2 = 1{,}47$$

$$\Gamma(As - Cl_3)/Cl_2 = 1{,}15$$

$$\Gamma(As - I_3)/I_2 = 1.20$$

$$\Gamma(Sb - Cl_3)/Cl_2 = 0.67$$

$AsCl_5$ non è ben conosciuto, ma per gli altri la stabilità, cioè la resistenza alla decomposizione nel composto al minimo e alo-

geno sta proprio in relazione con queste cifre, come pure coi dati termochimici.

Infatti:

$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5 + 32.6$ cal.; $PBr_3 + Br_2 = PBr_5 + 22{,}0$ calorie;

$SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5 + 13.5$ calorie. Non solo ma si spiega anche perchè p. es. per As si formi più facilmente AsI_5 di $AsCl_5$.

Certo che non può trovarsi pel calore svolto nella formazione di PCl_3, $SbCl_3$ ecc., e quello svolto nelle reazioni $PCl_3 + Cl_2$, $SbCl_3 + Cl_2$ ecc., una coincidenza fra il rapporto dei combinanti e il rapporto delle calorie.

Infatti il rapporto dei combinanti è

$$\frac{\Gamma P/Cl_3}{\Gamma(P\text{-}Cl_3)Cl_2} = \frac{2{,}76}{1.54} = 1{,}79$$

$$\frac{\Gamma P/Br_3}{\Gamma(P\text{-}Br_3)Br_2} = \frac{2.49}{1{,}47} = 1.70$$

$$\frac{\Gamma Sb/Cl_3}{\Gamma(Sb\text{-}Cl_3)Cl_2} = \frac{2.70}{0{,}67} = 4{,}03$$

Invece i rapporti fra calorie sono rispettivamente $\frac{76.6}{32{,}6} = 2{,}32$;

$\frac{55{,}9}{21{,}6} = 2{,}54$; $\frac{91.4}{13.5} = 6{,}70$ quindi superiori ai corrispettivi rapporti dei combinanti.

Ma noi dobbiamo pensare che al numeratore di questi numeri va aggiunto il calore per la disgregazione delle molecole di P e Cl. P e Br, Sb e Cl e al denominatore pure il calore necessario per disgregare l'alogeno ecc.

Ora per quanto quest'ultima cifra sia con probabilità minore della prima (a meno che non vi fossero forte differenze fra i cal. lat. di fus. ed evaporazione di PCl_3 e PCl_5 ecc.) tuttavia dobbiamo pensare che per es. nel caso del P occorre che il numero aggiunto al numeratore sia almeno 2,32 volte più grande di quello aggiunto al denominatore perchè la frazione non diminuisca il suo valore: nel caso poi di Sb occorrerebbe che fosse 6,70 volte maggiore.

E corrispondentemente a tale considerazione si vede che la deviazione nel caso del Sb è molto più forte che nel caso del P, perchè $\frac{6{,}70}{4{,}03} > \frac{2{,}32}{1{,}79}$.

Supponendo che p. es. a PCl_5 corrispondesse il solo combinante l'P/Cl_5 non si spiegherebbe come 2 at. di Cl siano uniti più labilmente mentre coi 2 combinanti l'P/Cl_3 e l'$(P\text{-}Cl_3)Cl_2$ uguali a 2,76 e 1,54, ciò spiegasi perfettamente.

Ma di ciò parleremo a proposito dell'isomerie.

Combinazioni di ossidi e anidridi con ossigeno. — Se noi consideriamo la serie degli ossidi, troveremo che in alcuni resta ancora molta energia principalmente all'elemento unito all'ossigeno; in altri resta poca energia all'elemento e all'ossigeno, in altri finalmente resta molta energia all'ossigeno.

Nei primi predominerà l'azione metallica, negli ultimi l'azione ossidante.

Prendiamo p. es. il caso di K_2O. L'energia di 2 K è 3,88; di ossigeno è 2,90. Il combinante (riferito all'equivalente) è 1,19 e quindi per la mol. intera 2,38. Onde in K_2O resta a K_2 l'energia $3{,}88\text{-}2{,}38 = 1{,}50$ e all'ossigeno $2{,}90\text{-}2{,}38 = 0{,}52$. Onde in K_2O abbiamo ancora una notevole quantità di energia, principalmente poi nel K; donde la grande attività chimica di questo composto. Si comprende anche come esso formi facilmente perossidi.

Analogamente in Na_2O resta a 2 Na l'energia 1.30, notevole per quanto inferiore a quella di 2 K in K_2O.

Nel caso di Li_2O poi resta a Li_2 l'energia 1.36 e ad O l'energia 0,22.

Dunque si ha complessivamente l'energia 1,58, mentre in K_2O avevamo 2,02.

Così in CaO e SrO resta per Ca e Sr rispettivamente l'energia 0,96 e 1,16.

A BaO resta pel Ba l'energia 0,92. Ora noi conosciamo approssimativ. il calore di formazione tanto di BaO che di BaO_2 ($Ba + O = BaO + 126$ a 133; $BaO + O = 12.1$.

Facendo i calcoli dei combinanti si ha.

$$l'Ba/O = 2{,}58 \qquad l'(Ba\text{-}O)O = 0{,}87$$

Al solito il rapporto sperimentale $\frac{126}{12.1}$ è maggiore del rapporto dei combinanti $\frac{2.58}{0{,}87}$: ma se aggiungessimo al numeratore e al denominatore della 1ª frazione le calorie necessarie per scindire le molecole degli elementi tale rapporto probabilmente dimi-

nuirebbe per quanto l'aggiunta al denominatore fosse minore, magari anche della metà a quella del numeratore.

S'è anche osservato che fatta eccezione per alcuni elementi pei quali è da presumersi si abbia un fortissimo calore di formazione molecolare, in generale si ha che la reazione fra quantità corrispondente a 1 equivalente e che si compiono con piccolissimo sviluppo di calore corrispondono a combinanti fra 0,40 e 0,60.

In questo caso se riferiamo a equivalenti la reazione $BaO + O$, si ha che il calore sviluppato è $\frac{12,1}{2} = 5.05$ cal. e il combinante relativo $\frac{0,87}{2} = 0,43$.

Ora passiamo al caso di H_2O e H_2O_2.

Facendo i soliti calcoli si ha

$$\Gamma H_2/O = 1.74 \qquad \Gamma(H_2 O)O = 0,46$$

(Quest'ultimo combinante, riferito a 1 solo equivalente verrebbe $\frac{0,46}{2} = 0,23$: quindi come si vede siamo nella zona delle reazioni endotermiche e perciò si ha corrispondenza fra il calcolo e l'esperienza).

Siccome l'energia di H_2 è 2,10 e d'altra parte $1.74 + 0,46 = 2,10$ si vede che in H_2O_2 l'energia di H è completamente estinta, donde l'impossibilità di avere combinazioni anche più ricchi in ossigeno come s'è tentato di avere partendo da KO_2.

Invece in H_2O_2 al secondo atomo di ossigeno resta ancora l'energia 2,44. Così per i sequiossidi e pentossidi di P, As, Sb si ha

$$\Gamma P_2/O_3 = 6,60 \qquad \Gamma(P_2\text{-}O_3)O_2 = 3,47$$
$$\Gamma As_2/O_3 = 5,46 \qquad \Gamma(As_2\text{-}O_3)O_2 = 2,35$$
$$\Gamma Sb_2/O_3 = 5,76 \qquad \Gamma(Sb_2\text{-}O_3)O_2 = 1,08$$

Ora $As_2O_3 + O_2 = As_2O_5 + 62,8$ calorie; per $P_2O_3 + O_2$ e $Sb_2O_3 + O_2$ non si conosce il dato, ma data la stabilità di questi ultimi composti è logico ritenere che pel primo sia molto maggiore e pel secondo molto minore che pel caso di As; quindi il valore dei combinanti ben s'accorda coi fatti.

Notiamo una particolarità: che per quanto sia $(As_2O_3) < (Sb_2O_3)$ invece il calore nella reazione $As_2O_3 + O_2$ è maggiore che nella reazione $Sb_2O_3 + O_2$ e come la considerazione contemporanea della

quantità d'energia e della direzione ci permette di rappresentare questo fatto in apparenza inesplicabile.

Se noi consideriamo HgO e CuO, noi vediamo che resta in essi all'ossigeno l'energia 2,13 e 2.05 rispettivamente; donde la loro azione ossidante specie a temp. elevata e la facoltà di addizionare ancora metallo dando p. es. Hg_2O e Cu_2O come vedremo poi trattando dell'isomeria; perchè mostreremo che Hg_2O e Cu_2O ecc.. non sono affatto comparabili a K_2O, essendo quest'ultimo definito dal combinante l'K_2/O e i primi da l'Hg O e l'(O-Hg)Hg.

Ora relativamente all'azione ossidante posseduta da sostanze che contengono dell'ossigeno con ancora quasi tutta la sua energia dobbiamo fare qualche osservazione:

Sappiamo ohe è frequente il caso che un corpo AB reagisca con un elemento C, sì che avvenga lo scambio $AB + C = AC + B$ a temperatura ordinaria, pur essendo AB stabile a temperatura ordinaria (ovvero anche a una temperatura T alla quale AB sia stabile). Ora per staccare A da B è necessario restituire l'energia emessa nella combinazione di A con B; ora questa energia ce la potrà fornire l'elemento stesso C: ma però è necessario che parte almeno dell'energia potenziale di questo elemento si trasforma in attuale. La maniera più ovvia per comprendere lo scambio è perciò che si formi momentaneamente un prodotto d'addizione e l'energia emessa in questa reazione venga in parte consumata a separare A da B.

Se quest'energia non è sufficiente allora non avverrà lo scambio si formerà il prodotto ternario A B C.

Ciò sta forse in relazione con altri fatti. Sappiamo che la dinamica ci permette di poter calcolare il numero di molecole che intervengono in una data reazione, cioè come si dice *il grado della reazione*. p. es. studiando l'influenza della variazione di volume sulla velocità di reazione. Facendo tali ricerche s'è potuto constatare che il meccanismo delle reazioni è in realtà molto più semplice di quanto si potrebbe presumere osservando l'equazione che rappresenta la reazione. Così p. es. la combustione dell'acetilene non è, come si potrebbe aspettare un processo eptamolecolare ($2C_2H_2 + 5O_2$) ma è in realtà bimolecolare; ciocchè non può spiegarsi altro che colla formazione di prodotti d'addizione i quali poi alla lor volta si scindono.

Ora la formazione di tali prodotti d'addizione che in molti casi col concetto di valenza difficilmente si spiegherebbe si comprende col concetto dell'energia residua degli atomi entrata in giuoco e la loro formazione si collega colla osservazione precedente.

Esaminando l'andamento in soluzione acquosa ci troviamo com'è noto in condizioni particolarissime, ma studiando le reazioni fra sostanze allo stato naturale (studio fin qui incompleto e trascurato) potremmo notare vari fenomeni in accordo coi concetti ora enunciati.

Come può p. es. l'HCl gazoso esplicare la propria azione? L'energia del Cl = 2,00; l'H/Cl = 0,80: onde resta ancora al Cl l'energia 1,20. Se noi calcoliamo i combinanti di questo vettor Cl residuo con diversi metalli noi vediamo che esso supera quel 0,80 che ci rappresanta l'energia emessa nella combinazione di H e Cl; donde un'energia sufficente a produrre la scissione di H, ecc. Se p. es. consideriamo H_2S vediamo che nonostante ch'esso sia un acido debolissimo nel senso della teoria delle soluzioni. esso attacca certi metalli come Ag che solo in soluz. gli acidi più energici possono attaccare, ciò che spiegasi col fatto che l'atomo dello zolfo possiede certamente una forte energia come mostra l'elevato calore che si forma nella reaz. coi metalli alcalini; ora siccome H_2S si forma con debolissimo sviluppo di calore resterà all'atomo di S buona parte della sua energia.

Polimeria - Colle comuni formule di struttura si può volendo rappresentare la polimeria in composti inorganici, ma tali formole non sono in generale appoggiate da alcun fatto sperimentale.

Volendo p. es. colla teoria della valenza rappresentare la polimeria di SiO_2, non possiamo far altro che cercare di stabilire dei legami fra atomi di Si e in compenso saturare un certo numero di atomi di ossigeno fra di loro, con che noi veniamo a dare senza nessuna ragione sperimentale a un tal composto il carattere di perossido; oppure stabilire delle concatenazioni mediante gli atomi di ossigeno. Si vede che in tal modo sono proprio i fatti che vengono adattati nelle strettoie della teoria e non la teoria ai fatti.

Dal nostro punto di vista nulla v'è che contraddica alla possibilità che tali polimeri esistano, e l'interpretazione che possiamo dare rende auche ragione del calore di formazione di questi composti, il quale in generale è elevato in modo anormale.

Abbiamo già visto che p. es. (SiO_2) e (B_2O_3) hanno valori più elevati che non comportino i rispettivi combinanti e che se si cerca di variare le componenti vettoriali di questi elementi, non corrispondono più le differenze di combinanti per gli altri composti.

Più caratteristico ancora è il caso dello stagno.

Per questo elemento abbiamo:

$$(1) \quad (SnCl_2) > (SnO)$$

Ora non solo il calore della reazione $Sn\,Cl_2 + Cl_2$ [1] è minore di quello della reaz. $SnO + O$. ma si ha anche che complessivamente è:

$$(2) \quad (SnCl_4) < (SnO_2)$$

Ora è facile vedere che ciò non è rappresentabile; qualunque vettore si scelga per Sn se esso rappresenta la disuguaglianza (1) non si verificherà la (2). Infatti se ($SnCl_2$) > (SnO) potrà essere si il calore sviluppato nella reaz. $SnCl_2+Cl_2$ minore di quello sviluppato nella reaz. $SnO + O$; ma complessivamente sarà sempre ($SnCl_2$) > (SnO_2), tutto al più uguale nel caso che tutta l'energia di Sn venga esaurita in queste due combinazioni successive. Ora vediamo appunto come si spiega la polimeria e l'elevato calore di formazione di SiO_2, B_2O_3. SnO_2 ecc. In B_2O_3 (riferendoci all'equiv, cioè a una quantità corrisp. alla mol. divisa per 6) abbiamo il combinante 0,78. Perciò all'equiv. del B resta l'energia 1.53 — 0,78 = 0,75; all'equiv. dello O resta 0.67. E riferendoci alla molecola noi abbiamo per 2 B l'energia 0,75 × 6 = 4.50 e per 3O l'energia 0,67 × 6 = 4 02.

Prendiamo 2 molecole di B_2O_3; come possiamo concepire che esse s'uniscono insieme? Può presumersi che il vettor residuo (B_2 — O_3) di una molecola, origini il combinante col vettore (O_3 – B_2) residuo dell'altra molecola e possiamo immaginare che ciò avvenga in un modo semplice o duplo (cioè ambedue i vettori residui (B_2 — O_3) diano i combinanti con ambedue i vettori residui (O_3 — B_2).

Facciamo appunto il caso di 2 molecole che si uniscono semplicemente cioè il B della prima coll'O della seconda (potremmo chiamare questo caso *polimeria semplice* e l'altro *polimeria ciclica*).

Facendo il calcolo si ha

[1] Infatti ($SnCl_2$) = 80,9 calorie ($SnCl_4$) = 129,8
(SnO) = 70,7 » (SnO_2) = 141,3

$$\Gamma (B_2 - O_3) (O_3 - B_2) = 0{,}56 \times 6 = 3{,}36$$

Ora l' $B_2O_3 = 0{,}78 \times 6 = 4{,}68$ e per 2 molecole perciò 9,36.

Dunque si vede che anche coll'unione semplice si arriva dal valore 9,36 a $9{,}36 + 3{,}36 = 12{,}72$, cioè si ha un aumento di circa $1/3$ del valore precedente accostandoci così al dato sperimentale.

Così se si immaginassero unite tre molecole si avrebbero 2 combinanti $\Gamma(B_2 - O_3) (O_3 - B_2)$ i quali ci rappresenterebbero energeticamente il legame fra la prima molecola e la seconda, la seconda e la terza e così via.

In tal caso s'eleverebbe ancor più l'energia calcolata, tendendo col crescere delle molecole insieme unite al limite segnato dal rapporto $\frac{4{,}38}{4{,}38 + 3{,}36}$.

Così si può spiegare come (SnO_2) sia di tanto più elevato del prevedibile, e così pure (SiO_2).

Acqua, di cristallizzazione, sali doppi, combinazioni molecolari di sali neutri con acidi. — Vi sono tentativi per rappresentare mediante formule di costituzione l'acqua di cristallizzazione, ma non si tratta in generale che di sforzi di fantasia senza alcuna giustificazione sperimentale; basti il vedere p. es. i tentativi di Kosmann e di vari mineralogisti che in generale forniscono i sudditi più devoti alla tirannide del concetto di valenza. Invece si può benissimo rappresentare dal punto di vista energetico la ragione d'essere di questi composti.

Consideriamo p. es. i sali seguenti e l'energia che ancora resta ai loro componenti:

Sali	Energia rest. al metallo	En. restata all'alogeno	En. complessiva
$SrCl_2$	0,50	0,94	1,40
$CaCl_2$	0,56	1,00	1,56
$SrBr_2$	0,64	0,80	1,44
$CaBr_2$	0,84	0,94	1,78
$MgCl_2$	1,0	1,20	2,20

Ora anche nell'acqua resta una parte dell'energia di H e O (1,16 di O e 0,46 di H) e quindi senza entrare in ipotesi particolari sui combinanti da considerarsi (si potrebbe p. es. considerare il combinante del vettor residuo del metallo col vettor residuo dell'ossigeno nell'acqua, ovvero il combinante del vettor alogeno

residuo col vettor H residuo dell'acqua, o ambedue) è naturale che quei sali nei quali resta meno energia del metallo e dell'alogeno si combinino all'acqua con meno sviluppo di calore.

Difatti $SrCl_2 + 6H_2O$ dà 10.6 calorie; $CaCl_2 + 6H_2O$ dà 14; $SrBr_2 + 6H_2O$ dà 15,5; $CaBr_2 + 6H_2O$ ne dà 17,8; finalmente $MgCl_2 + 6H_2O$ ne dà 24.9.

In modo analogo si può comprendere l'affinità di HCl per H_2O e la formazione di idrati con forte sviluppo di calore considerando p. es. combinanti del tipo

$$\Gamma(H - Cl)(O - H_2) \text{ e } \Gamma(Cl - H)(H_2 - O).$$

In modo analogo possiamo rappresentare la formazione di cloruri, bromuri, ecc. doppi. semplicemente considerando il combinante del vettor residuo di un metallo col vettor residuo dell'alogeno unito all'altro metallo.

Interessanti poi sono le combinazioni di KFl con HFl le quali non potrebbero bene rappresentarsi con formole strutturali.

KFl si unisce ad HFl con forte sviluppo di calore. Così si ha che KFl+HFl dà 23,1 calorie; KFl+2HFl ne dà 35,2 e KFl+3HFl ne dà 47.1

Se riguardiamo i dati precedenti troviamo che in KFl resta a K l'energia 0,11 a Fl l'energia 0,46. In HFl resta al Fl l'energia 1,27 a H l'energia 0.09. Noi ci possiamo rendere conto del calore sviluppato considerando il combinante del vettor residuo Fi col vettor residuo H e dall'altro vettor residuo Fl col vettor residuo K, ciò che schematicamente potrebbe indicarsi così:

KFl HFl

Facendo il calcolo si ha:

$$\Gamma(K - Fl)(Fl - H) + \Gamma(H - Fl)(Fl - K) = 0{,}20$$

Analogamente per KFl 2HFl potremmo calcolare i combinanti. qui indicati schematicamente:

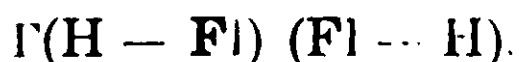
KFl . HFl . HFl

E si ottiene:

$$\Gamma(Fl - K)(H - Fl) + \Gamma(Fl - H)(H - Fl) + \Gamma(Fl - H)(K - Fl) = 0{,}29$$

E con calcolo analogo si dedurebbe per KFl+3HFl la somma di combinanti 0,38. Si vede che nonostante la sua monovalenza

l'H possa fare da ponte fra 2 molecole I dati ottenuti sono piuttosto bassi considerando la forte quantità di energia che viene emessa in queste reazioni, ma bisogna pensare che qui si tratta di reazioni fra molecole intere senza che avvenga alcuna decomposizione di queste che sottragga calore. Anche può spiegarsi la formazione di H_2Fl_2 e bassa temp. con lo stabilirsi di un legame al quale energeticamente corrisponde il combinante

$$\Gamma(H - Fl)\,(Fl - H).$$

Potere condensante di certi sali. — È noto che certi sali come p. es. $AlCl_3$ e AlI_3 ecc. hanno una fortissima affinità per l'acqua. Il calore emesso nella dissoluzione di queste sostanze è addirittura enorme, tale da sorpassare quasi il calore stesso di formazione della sostanza.

Di ciò noi possiamo facilmente rendere conto osservando come in questi composti resti ancora una forte quantità di energia, tanto al metallo che all'alogeno.

Considerando p. es. $AlCl_3$ e AlI_3 (per quantità corrisp. a 1 equiv.) si ha che nel primo resta l'energia 0,43 all'equiv. di Al e 0,77 a Cl; nel secondo 0.66 e 0,66 per ambedue. Considerando che nell'acqua resta ancora l'energia (per la quantità corrispondente a 1 equiv.) 0,58 per l'ossigeno e 0.23 per l'idrogeno, ammettendo che l'energia residua di $(Al - Cl_3)$ si trasformi allo stato attuale per azione dell'energia residua di $(O - H_2)$ e analogamente per $(Cl_3 - Al)$ e $(H_2 - O)$ si devono considerare i combinanti (riferiti all'equiv.).

$$\Gamma(Al - Cl_3)\,(O - H_2) = 0.39$$
$$\Gamma(Cl_3 - Al)\,(H_2 - O) = 0,18$$

Ossia in tutto 0,57.

Quindi per una molecola di $AlCl_3$ e 3 di H_2O si avrebbe l'emissione di energia $0,57 \times 3 = 1,61$ e valori maggiori o minori coll'addizione di quantità maggiori o minori di acqua.

A ogni modo possiamo render conto della combinazione di $AlCl_3$ (e analogamente lo potremmo fare per AlI_3) con l'acqua e del gran calore che si forma in questa reazione.

Osservazioni varie. — Considerazioni analoghe alle precedenti potremmo fare per spiegare la formazione di composti come

$PbBr_2$, PbO; $PbBr_2$, $2PbO$, $PbBr_2$, $3PbO$. $HgCl_2$, HgO ecc., stabilendo opportunamente combinanti fra i vettori residui nel sale e nell'ossido.

In questo caso lo sviluppo di calore è più piccolo di quello che si potrebbe desumere dai combinanti, ció che forse è attribuibile al fatto che sommandosi p. es. $PbBr_2$ a PbO, sono 2 sostanze solide che reagiscono insieme e non v'è ragione che il calore latente di fusione ed evaporazione di $PbBr_2PbO$ sia inferiore a quello di $PbBr_2 + PbO$ separati.

Per l'azoto notiamo, come già s'era accennato che con tutta probabilità l'energia totale dell'atomo di questo elemento è tutt'altro che trascurabile, ma che invece elevato dev'essere il calore di formazione di N_2.

Infatti si ha che il calore di formazione di N_2O_3 è $-$ 21,4 calorie; invece il calore nella reazione $N_2O_3 + O_2$ (nonostante la minore quantità d'ossigeno aggiunta in questa seconda fase e nonostante che parte dell'energia di N_2 sia già stata consumata nella reaz. $N_2 + O_3$) è di calorie $+20,2$, evidentemente perchè in questo caso non v'è da scindere la molecola dell'azoto.

Certamente prescindendo dal calore assorbito nella scissione delle molecole di N e O, il calore svolto nella reazione $N_2 + O_3$ è maggiore di quello svolto nella reazione $N_2O_3 + O_2$; onde il calore di formazione di N_2 supererà certo le $21,4 + 20,2 = 41,6$ calorie.

Per ciò che riguarda le combinazioni fra metalli non v'è bisogno di ricorrere al concetto di contravalenze; anzi se si calcolano i combinanti dei vettori rappresentanti i metalli, si nota ch'essi sono più elevati che non comporti il debole calore di formazione di questi composti, ciò che forse è dovuto al calore assorbito nella disgregaz. delle due sostanze reagenti trattandosi di reaz. fra sostanze solide ed essendo il calore di fus. ed evaporaz. della combinazione probabilmente minore alla somma di quelli dei 2 metalli separati.

Per ciò che si riferisce al concetto di *valenza*, noi abbiamo semplicemente constatato che un atomo di un elemento può combinarsi contemporaneamente: con 2, 3 ecc. atomi di altri elementi, p. es. di H, Cl ecc.

Così p. es. dicasi per $CaCl_2$, $AlCl_3$, CCl_4.

In tal caso gli atomi di alogeno sono egualmente uniti al metallo e non possono essere spostati che contemporaneamente; onde in questo caso ci siamo potuti riferire benissimo agli equivalenti e abbiamo potuto far confronti fra quantità equivalenti.

In certi casi un atomo di un elemento può combinarsi contemporaneamente con un certo numero di atomi, ma poi successivamente con un numero maggiore (es. PCl_3 e PCl_5, $AsBr_3$ e $AsBr_5$ ecc.)

In questo caso non potremmo confrontare p. es. PCl_5 con $CaCl_2$, $AlCl_3$ riducendolo a quantità equivalenti. Ma illustreremo meglio questi concetti nel prossimo capitolo sull'isomeria.

Aggiungeremo che volendo tradurre secondo il nostro metodo di rappresentazioni il noto concetto di controvalenza dell'Abegg, si potrebbe rappresentare un elemento con 2 vettori e ammettere che per le combinazioni con certi elementi entrasse in giuoco l'uno, per altre combinazioni l'altro: e anzi il combinante di questi vettori potrebbe eventualmente rappresentarci anche il calor di formazione delle molecole degli elementi. Ma non appare per ora la necessità di una tal complicazione; d'altronde la maggior parte delle combinazioni delle quali ci siamo occupati sono combinazioni nelle quali entrano in giuoco le valenze normali.

Rappresentazione energetica dell'isomeria. — Rammentiamo le considerazioni svolte dapprincipio sulla rappresentazione dell'isomeria considerata come dovuta a un diverso contenuto di energia. Dicemmo p. es. che se a un atomo di un elemento A aggiungiamo due atomi di un elemento B, contemporaneamente o successivamente l'energia svolta nel primo caso sarà $\Phi(A, 2B)$; nel secondo caso sarà $\Phi(A, B) + \Phi(AB, B)$ e che non v'è ragione di supporre quest'ultima quantità uguale alla prima, anche lasciando affatto indeterminata la natura di questa funzione Φ.

Vediamo ciò che avviene prendendo per funzione Φ il combinante. Consideriamo per es. l'aggiunta contemporaneamente o successiva di 2I a Mg. Nel 1° caso l'energia svolta sarà $\Gamma Mg/I_2$; nel 2° caso sarà $\Gamma Mg/I + \Gamma(Mg-I)I$.

Calcolando questi combinanti si ottiene:

$$\Gamma Mg/I_2 = 2.18$$

$$\begin{cases} \Gamma Mg/I = 1,36 \\ \Gamma Mg/I = 0,99 \end{cases}$$

$$\text{somma} = 2,35$$

Dunque si vedo che diversa sarebbe in questo caso l'energia sviluppata. Nel 1° caso resterebbe ancora all'atomo di Mg l'energia 1,62 e a ciascun atomo di I l'energia 0.65: il complesso quindi possiede ancora l'energia $1,62 + 0,65 \times 2 = 2,92$. Nel 2° caso invece resta al magnesio l'energia 1,45, a un atomo di I l'energia 0,38, all'altro l'energia 0,75. Dunque si ha diversità nel contenuto d'energia dei 2 composti e diversità pure nella distribuzione dell'energia nei singoli atomi. L'uguale stabilità dei 2 atomi di I, l'inesistenza di composti intermedi Mg I ecc. lascia credere che il composto noto MgI_2 appartenga al primo tipo.

Diamo ora un'altro esempio: si consideri il composto BaO_2.

Anche qui potremmo fare due supposizioni: che esso si generi da $Ba + 2O$, oppure da $BaO + O$. Nel primo caso si ha:

$$\Gamma Ba/O = 2,58 \qquad \Gamma(Ba\text{-}O)O = 0,87$$

$$\text{somma} = 3,45.$$

Invece

$$\Gamma Ba/O_2 = 3,40$$

Anche qui c'è una differenza per quanto piccola nell'energia totale emessa e quindi in quella rimasta; inoltre v'è una distribuzione diversa dell'energia negli atomi d'ossigeno.

Nella prima ipotesi v'è un atomo di ossigeno fortemente legato e uno più debolmente al bario, poichè per staccare il primo occorre l'energia 2,58 e per staccare il secondo basta l'energia 0,87.

È inutile aggiungere che la prima ipotesi meglio s'accorda colle proprietà del perossido di bario.

Altrettanto dicasi di CO_2. SO_3, PCl_5 ecc. i quali saranno definiti non da un unico combinante, ma da due, come BaO_2.

Per ora constatiamo questo: che in elementi diversi vi sono composti sia del tipo $AB + B$ che $A + 2B$: discuteremo poi in seguito sull'esistenza di ambedue le forme per un unico elemento.

Noi veniamo a trovarci nello stesso caso p. es. che se studiando gl'idrocarburi saturi non avessimo trovato isomeri, ma

p. es. gl'idrocarburi della serie dal butano in su parte fossero stati alcuni a catena normale, altri a catena ramificata. Noi avremmo forse con opportuni metodi analitici constatato la diversità di costituzione ciò che ci avrebbe fatto sospettare la possibilità di un isomeria potendo fissare le condizioni opportune.

La diversità di tipo di composti come CO_2, SO_3, BaO_2 e $CaCl_2$, CH_4, CCl_4, NH_3 ecc. colle comuni formole di struttura non è rappresentabile, perchè p. es. CO_2 si rappresenta colla formola O=C=O la quale non mette in evidenza la diversa posizione rispetto a C dell'ossigeno, e non mostra la diversità di tipo da O = S = O, nella quale v'è ragione di credere i 2 atomi di ossigeno in posizione veramente uguale rispetto alla S. Così la formola $Ba\langle{}^{O}_{O}|$ del perossido di bario (e in generale le formole dei perossidi) non trova altra giustificazione che nello scopo di voler mantenere la bivalenza del Ba e dell'ossigeno, ma essa non mostra certo una diversità nel legame dei 2 atomi di O, i quali sono in posizione perfettamente simmetrica. Potendo riunire in un medesimo composto i 2 tipi, p. es. un composto BaO_2 definito da $\Gamma Ba/O_2$ e un'altro definito da $\Gamma Ba/O$, $\Gamma(Ba-O)O$ si avrebbe un'isomeria la quale secondo il concetto di Ostwald sarebbe dovuta, indipendentemente da qualsiasi formola strutturale, al diverso contenuto d'energia e alla diversa distribuzione di questa negli atomi.

Prima però di trattare questa questione è necessario aggiungere la previsione di un'altra specie d'isomeria, o per meglio dire la necessità d'indagare a che tipo appartengano certi composti dato pure che non se ne conoscano isomeri. S'è visto che sommando 3 elementi A, B, C in ordini diversi si ottengono valori diversi nelle somme dei valori che acquista una funzione indeterminata Φ. Vediamo qualche esempio prendendo per funzioni Φ il combinante.

Si consideri il composto $POCl_3$. Secondo ch'esso s'immagina derivato da $PCl_3 + O$ o da $PO + Cl_3$, i combinanti che esprimono le perdite di energia sono i seguenti,

$$\left\{\begin{array}{ll}\Gamma P/Cl_3 & = 2,76 \\ \Gamma(P\text{-}Cl_3)O & = 1.90 \\ \hline \text{Tot.} & 4,66\end{array}\right. \qquad \left\{\begin{array}{ll}\Gamma P/O & = 2,48 \\ \Gamma(P\text{-}O)Cl_3 & = 1.88 \\ \hline \text{Tot.} & 4,36\end{array}\right.$$

Si tratta di differenze troppo piccole perchè termochimicamente si possa scegliere fra i due tipi; nè il fatto dell'esistere PCl_3 mentre invece non si conosce PO è sufficiente a far scegliere la prima ipotesi. In ogni caso non si conoscono affatto 2 composti isomeri $POCl_3$. Per ragioni a noi sconosciute l'unione dell'O e Cl a P avviene in un ordine preferito. Però anche nel caso che esista un composto solo può interessare indagare a quale tipo appartenga e daremo un es. di questo col KClO perchè la formola di struttura di questo composto non è affatto soddisfacente. La formola di struttura sarebbe K-O-Cl formola al solito suggerita dalla *tirannia* della valenza e non appoggiata da alcun fatto sperimentale. La formola K O-Cl è anzi in contraddizione coi fatti perchè prevede la mobilità del cloro e la stabilità dell'ossigeno. Sia che s'immagini l'ordine O + K + Cl che O + Cl + K (K unito ad O) i combinanti l'O/K e l'(O-Cl)K sono molti elevati.

Invece si consideri p. es. l'ordine K + Cl + O al quale corrispondono i combinanti l'K/Cl e l'(K-Cl)O ovvero l'K/Cl e l'(Cl-K)O, tanto nell'una che nell'altra ipotesi si spiega l'estrema mobilità dell'ossigeno e quindi l'azione ossidante di KClO anche a secco, poichè è facile constatare il valore estremamente piccolo di l'(K-Cl)O e ancor più l'(Cl-K)O. Dunque non è l'ossigeno che fa da ponte fra Cl e K, ma è il K o il Cl (secondo che si adotta la prima e seconda ipotesi), nonostante la monovalenza di questi elementi. È solo nei casi nei quali il concetto di valenza non puó affatto spiegare la costituzione di certi composti che s'è pensato, per quanto solo implicitamente, all'energia residua che tutt'ora contengono gli atomi nelle molecole introducendo la vecchia distinzione fra combinazioni atomiche e molecolari. Nel concetto di combinazioni molecolari c'è appunto l'ipotesi implicita di un'energia residua degli atomi nei composti, la quale entrerebbe appunto in giuoco in dette combinazioni, altrimenti tale concetto non avrebbe senso. Ma anche nei casi nei quali il concetto di valenza ci permette di assegnare una formola qualsiasi la quale tenga calcolo unicamente della necessità di mantenere le valenze proprie dei vari elementi, credo sia logico verificare (come s'è fatto appunto per KClO) s'essa s'accordi coi fatti ed esaminare se convenga meglio abbandonare senz'altro il concetto di valenza sostituendolo colla considerazione degli opportuni combinanti fra i vettori interi o residui ecc.

Ora finalmente veniamo al punto più importante della questione: esistono aggruppamenti di atomi pei quali si possono avere ambedue i tipi?

Esistono p. es. sostanze isomere una definita dal combinante l'A/2B e l'altra dati combinanti l'A/B e l'(A-B)B? O in altre parole possono unirsi gli stessi atomi in modo da dare due composti isomeri, uno del tipo di CO_2 e uno del tipo di CH_4?

E' noto come Luther e Schilow e Bredig abbiano preconizzato l'esistenza d'isomeri del tipo $M\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$ e $M\begin{smallmatrix}/O\\ \backslash O\end{smallmatrix}$ (con legame O–O) e che Marino ([1]) e Pellini ([2]) hanno trovato nel Pb e Ni esempi di tali isomerie. Ora, come s'è detto, esaminando la formola dei perossidi $M\begin{smallmatrix}/O\\ \backslash O\end{smallmatrix}$ (con legame O–O), si vede che essa è derivata dalla necessità (volendo attenerci strettamente alla teoria della valenza) di accordare la formola colla bivalenza dell'elemento e dell'ossigeno, ma che da essa non appare certo come del resto non appare dalle formole di CO_2, SO_3 ecc., l'asimmetria, parlando dal punto di vista energetico dei 2 atomi di ossigeno, poichè essi appaiano in posizione identica. Le 2 formole $M\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$ e $M\begin{smallmatrix}/O\\ \backslash O\end{smallmatrix}$ (con legame O–O) sono un semplice artificio per rappresentare in un qualche modo la differenza di questi composti; ma non hanno quel significato preciso, in stretto accordo coi fatti che hanno le formole di struttura dei composti organici. Evidentemente, dal nostro punto di vista il composto $M\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$ si può considerare come l'unione contemporanea di 2O ad M; invece $M\begin{smallmatrix}/O\\ \backslash O\end{smallmatrix}$ (con legame O–O) come dovuto all'unione successiva.

Il primo energeticamente è definito dal combinante l'M/2O; il secondo da l'M/O e l'(M—O)O. Forse l'M/2O non differisce molto da l'M/O + l'(M-O)O; ad ogni modo diversissima è la distribuzione dell'energia nei 2 atomi di ossigeno. Supponiamo, per dare un esempio numerico che l'energia del Ni venga rappresentata mediante il vettore

([1]) Gazz. chim. ital., *36*, I, 294.

([2]) Gazz. chim. ital. *39*, I, 163.

$x = -0.5$ $y = 1,1$ $z = 0$ (En. tot. = 1.21).

Con questi dati si ha (riferendoci all'equiv) rNi/Fl = 1,20, rMi/O = 0.96. rNiCl = 1,08, cifre che corrispondono abbastanza bene ai dati termochimici.

Vediamo i combinanti nei due casi

a) NiO + O
b) Ni + 2O

Si ha

rNi/O = 0.96 × 2 = 1,82
r(Ni—O)O = 0,47
rNi/2O = 2.28

Si vede che v'è una piccola differenza in questo caso per ciò che riguarda l'energia totale emessa avendosi in un caso 2,29 e nell'altra 2,28; però nella prima ipotesi vi ha nella molecola di NiO_2 un atomo di ossigeno per distaccare il quale occorre l'energia 1.82, mentre invece per l'altro basta 0,47. Nella seconda ipotesi invece si richiede per ambedue $\frac{2.28}{2} = 1.14$ e quindi non possono essere staccati che contemporaneamente.

Prima d'esaminare se questi sono i soli casi noti va posta la questione se nel caso che non esista o non si conosca il composto intermedio si debba escludere che un composto AB_2 sia del tipo AB + B.

S'è visto nel caso del Li che le differenze fra cloruri e bromuri. cloruri e ioduri sono troppo grandi e se si cerca diminuire, diminuisce troppo il valore di Li_2O. Calcoliamo il valore (Li_2O) nella seconda ipotesi di O + 2Li e O + Li + Li.

Si ha

rLi_2/O = 1.34 × 2 = 2,68

nvece

rO/Li + r(O-Li)Li = 1,98 + 0,91 = 2,89

Quindi si ha un forte aumento e potrebbesi perciò modificare le componenti di Li in modo da soddisfare le differenze fra cloruri e ioduri ecc. e da accordare anche il dato per l'ossido, solo ammettendo che questo fosse del tipo O + Li + Li. Naturalmente tale ipotesi non ha per se stesso nessun valore, tranne forse quello di rappresentare una transizione fra il primo e il secondo gruppo

(O + 2K , O + Li + Li , O + Ca). perchè non è possibile darne prova diretta, però essa aumenta in probabilità se consideriamo tutto l'insieme di fatti che ora esporremo.

Cercando se la difficoltà di assegnare componenti per S . Se , Te tali da rappresentare i fenomeni, ho notato anzitutto che p. es. Li_2Se ha un valore eccezionalmente elevato, superiore a quello di K, Na ecc. e d'altra parte volendo rappresentare questo fenomeno risulta errata la posizione del vettore Se rispetto a O , Cl ecc. Solo si potrebbero spiegare i fatti ammettendo che fosse pure Li_2Se del tipo Se + Li + Li.

Un'altra osservazione che si può fare riguardo ai seleniuri è che specialmente i seleniuri poco solubili dei metalli pesanti possono esistere in due forme, una cristallizzata e l'altra amorfa e che quella cristallizzata ha in generale un calore di formazione un po' minore di quella amorfa. Siccome $\Gamma A/2B$ à sempre minore $\Gamma A/B + \Gamma(A - B)B$ qualunque sia A e B come è facile verificare, dal punto di vista termochimico tutto andrebbe bene ammettendo che p. es. la forma cristallizzata corrispondesse a Se + 2R e quella amorfa a SeR + R.

Bisognerebbe però provare che nella forma cristallizzata gli gli atomi metallici sono egualmente legati al Se, mentre in quella amorfa uno è legato più labilmente.

Nondimeno esistono casi molto più comuni e facili a constatarsi e atti a mettere in evidenza i concetti ora espressi, permettendoci per analogia di considerare come probabili l'ipotesi fatte nei casi precedenti.

Le mie ricerche sperimentali mi hanno portato alla seguente conclusione: « *i sali poco solubili di acidi bibasici* (o in generale di acidi polibasici) *possono frequentemente trovarsi in due forme: una fòrma amorfa voluminosa nella quale gli atomi metallici sono inegualmente uniti al residuo acido e percio uno puo essere separato prima dell'altro con formazione di un sale acido; una forma cristallina nella quale gli atomi metallici sono egualmente uniti al residuo acido e non possono essere spostati che contemporaneamente ; da quest'ultima un acido energico anche in difetto libera unicamente acido libero.*

Si vede che si tratta in fondo di casi analoghi a quello delle 2 forme di NiO_2. tranne che qui si ha la sostituzione susseguente

dell'H al metallo: ma a ogni modo anche qui si hanno atomi metallici che in un caso sono in una posizione simmetrica, dal lato energetico, perchè non possono essere spostati che contemporaneamente, nell'altro caso in una posizione assimmetrica perchè uno può essere spostato prima dell'altro.

Lasciamo pure indeterminata la struttura e i conbinanti che entrano in giuoco nel residuo acido: possiamo sempre immaginare che uno o più vettori di detto residuo si sommino contemporaneamente o successivamente ai vettori rappresentanti i metalli.

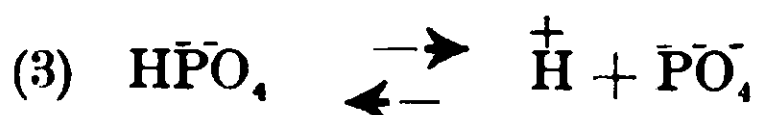
Da qualche anno mi occupo del problema della solubilizzazione di fosfati poco solubili per l'aggiunta di acidi energici e i fenomeni osservati mi hanno indotto ad estendere tali ricerche, ai sali poco solubili di altri acidi polibasici.

Lo studio dell'azione degli acidi sui fosfati è interessante perchè l'acido fosforico coi suoi tre gradi di dissociazione offre un esempio mirabilmente adatto ad applicare i principi della teoria delle soluzioni e degli equilibri chimici.

Come è noto nell'acido fosforico sono da distinguersi tre dissociazioni:

$$(1)\quad H_4PO_4 \rightleftarrows \overset{+}{H} + H_2\overset{-}{P}O_4$$

$$(2)\quad H_2\overset{-}{P}O_4 \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{=}{H}PO_4$$

$$(3)\quad H\overset{=}{P}O_4 \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{\equiv}{PO}_4$$

La dissociazione (2) è piccolissima come si può provare mediante le note azioni catalitiche dell'ione H; la (3) è quasi insignificante.

Ciò posto il meccanismo pel quale p. es. il fosfato bicalcico si scioglie in acidi anche molto deboli è semplicissimo. In nna soluzione di fosfato bicalcico sono presenti ioni Ca e ioni HPO_4. Aggiungendo un acido più dissociato dell'anione H_2PO_4 (e per ciò basterà anche un acido piuttosto debole) tende a formarsi H_2PO_4 meno dissociato; ciò che provoca il discioglimento di altro fosfato bicalcico. Se l'acido aggiunto è energico la trasformazione è quantitativa perchè allora il formarsi del sale non indebolisce in modo sensibile la dissociazione dell'acido tuttora libero e perchè H_2PO_4

è tanto poco dissociato che i pochi ioni HPO_4 non sono sufficienti a raggiungere cogli ioni Ca il valore del prodotto di solubilità di $CaHPO_4$. Se l'acido è debole la trasformazione è incompleta, perchè questo a causa del suo sale finisce col divenire isoidrico coll'anione H_2PO_4.

Però il complesso dei fatti si presenta in realtà più complicato.

Se prendiamo una soluzione di acido fosforico e aggiungiamo due equivalenti d'idrato di calcio noi otteniamo un precipitato fioccoso, voluminosissimo di fosfato bicalcico. Ciò è dimostrato dall'analisi del precipitato che mostra in realtà due equivalenti di calcio per una molecola di acido fosforico.

Dopo aver filtrato, si faccia cadere il precipitato stesso in una bevuta in modo che resti sospeso in poca acqua e si aggiunga goccia a goccia ed agitando una soluzione di acido cloridrico mezzonormale. Si vede che il precipitato scompare completamente appena che s'è raggiunto la reazione acida al metilorange e lo stesso avviene anche se si aggiunge acido fosforico libero.

Lasciando la soluzione a se stessa dopo un certo tempo (brevissimo se si riscalda) si forma un precipitato raccolto, cristallino, costituito pure di fosfato bicalcico come dimostra l'analisi, mentre in soluzione resta acido fosforico libero.

Analogamente dicasi pel fosfato bibasico di bario, il quale è addirittura insolubile in forte eccesso di acido fosforico libero qualora sia ottenuta nella forma cristallina, mentre nella forma amorfa si scioglie perfettamente aggiungendo una quantità conveniente di acido fosforico.

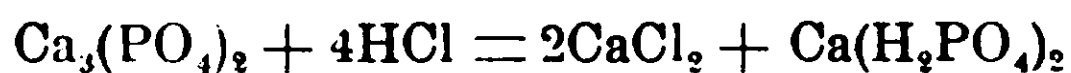
In generale, come notò il Ioly le soluzioni di fosfato monocalcico e mono baritico subiscono decomposizioni fino a un certo limite dipendente dalla concentrazione e dalla temperatura.

Oltre a queste differenze notevoli ben altre differenze ho potuto constatare fra il fosfato bicalcico e bibaritico amorfo e quello cristallizzato. Lasciando del fosfato bibaritico e bicalcico in contatto rispettivamente con una soluzione d'idrato di bario e di idrato di calcio, il Berthelot aveva già riscontrato che parte di questi ultimi venivano assorbiti con formazione di composti più ricchi di base. Così in realtà ho constatato che avviene quando si parte dalle forme amorfe, mentre ho notato che *aggiungendo al*

fosfato bicalcico o bibaritico cristallizzato rispettivamente dallo idrato di calcio o bario questi non vengono menomamente assorbiti sì che se si filtra dopo 48 ore la soluzione il titolo della calce e della barite resta perfettamente inalterato.

Dunque riassumendo: « *esistono due forme di fosfato bibasico di calce (o barite) una trasformabile per aggiunta graduale di acido cloridrico, o anche fosforico in fosfato monocalcico (o monobaritico), l'altra non trasformabile; la prima è capace di addizionare ulteriormente calce (o barite) per dare fosfato tribasico, la seconda non addiziona ulteriormente dette basi* ».

Io ho eseguito ricerche analoghe sui fosfati tribasici per vedere se potevano ottenersi in due forme, una trasformabile con difetto di acido cloridrico in fosfato bicalcico, l'altra non trasformabile. Ora è facile constatare che anche l'aggiunta di piccole quantità di HCl rende immediatamente solubile una certa quantità di acido fosforico, il che indica che si forma fosfato monocalcico prima che tutto il fosfato tricalcico sia trasformato in bicalcico. E' questa uua questione, la quale è stata lungamente dibattuta dai chimici agrari interessando la fabbricazione dei perfosfati; e in molte opere si legge che gli acidi minerali attaccano il fosfato tricalcico dando fosfato monocalcico e che il bicalcico si forma per un'azione secondaria del monacalcico sul tricalcico. Vedremo poi la vera interpretazione. Quello che risulta dall'esperienza è che il fosfato tricalcico è subito sulubilizzato, almeno in in parte, anche da un difetto di acido cloridrico, ma in quantità minore che nell'ipotesi che avvenga la reazione

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4HCl = 2CaCl_2 + Ca(H_2PO_4)_2$$

e che aggiungendo la quantità HCl necessaria a trasformare il fosfato tricalcico in bicalcico si forma un miscuglio di fosfato monocalcico e bicalcico in rapporto variabile secondo la concentrazione.

Il fatto che tanto il fosfato bicalcico che il tricalcico sono insolubili porta una complicazione, e specialmente rende difficile la interpretazione dei risultati il fatto della decomponibilità delle soluzioni sufficientemente concentrate di fosfato monocalcico.

Onde per studiare la questione ho pensato di ricorrere ai fosfati di litio. In una mia nota su questi sali ho già fatto no-

tare i seguenti fatti: che il fosfato monobasico di litio è solubilissimo in acqua e che le soluzioni non s'alterano nemmeno se sono concentratissime; che il fosfato bibasico di litio è solubile nell'acqua e che per riscaldamento o aggiunta di alcool a tale soluzione precipita fosfato tribasico (ciò avviene anche a freddo per soluzioni molto concentrate) e che finalmente aggiungendo all'acido fosforico tre equivalenti di idrato di litio si può avere una soluzione di Li_3PO_4 a una concentrazione enormemente superiore al limite di solubilità di questa sostanza.

Siccome aggiungendo alcool a una soluzione di fosfato monocalcico precipita fosfato bicalcico amorfo, cioè per quanto si è detto trasformabile in fosfato monocalcico, mentre scaldando la soluzione s essa precipita fosfato bibasico cristallizzato, non trasformabile in fosfato monobasico e solubilizzabile solo a patto di trasformarlo in acido fosforico libero, così ho voluto verificare se eventualmente il fosfato bibasico di litio, ottenuto nei due modi sopra accennati presenta la proprietà d'essere nel primo caso non trasformabile in fosfato bibasico e nel secondo trasformabile.

La verifica è facile perchè il fosfato bibasico è solubile in acqua.

Intanto si verifica che il fosfato tribasico ottenuto precipitando il bibasico con alcool è notevolmente solubile in acqua; la presenza della fase solida durante il ridiscioglimento esclude il formarsi di una soluzione soprassatura. Onde bisogna ammettere che questo precipitato sia qualche cosa di diverso dell'altro ottenuto a caldo e che quando aggiungiamo all'acido fosforico tre equivalenti di idrato di litio e si ottiene una soluzione di fosfato tribasico oltre a dieci volte superiore a quanto comporterebbe la solubilità dell'ordinario fosfato tribasico di litio, non si tratti di una soluzione fortemente soprasatura, ma semplicemente della stessa sostanza che noi vediamo allo stato solido quando precipitiamo il fosfato bibasico con aggiunta di alcool.

Questo speciale fosfato tribasico solubile, sospeso in pochissima acqua, dà reazione alcalina ed è solubilizzato completamente coll'aggiunta di un solo equivalente di acido, trasformandosi in LiH_2PO_4.

L'aggiunta di acido toglie la reazione alcalina alla fenolftalina, reazione che poi riappare agitando perchè si scioglie e idrolizza nuovo Li_3PO_4 e così via.

L'altra forma ottenuta invece per riscaldamento non si ridiscioglie in acqua e per essere solubilizzata abbisogna di quasi due equivalenti di acido (posto che 10 cc. di HCl mezzo normale rappresentino i 2 equivalenti ne occorrono da 8,5 a 9 cc.). Del resto il fatto che detto fosfato tribasico si forma per decomposizione del fosfato bibasico, mostra che essa coesiste col monobasico, mentre il fosfato monobasico solubilizza completamente il fosfato tribasico, dell'altra forma. sospeso in poca acqua.

Naturalmente quest'ultimo coesiste col monobasico in presenza di una forte quantità di alcool, essendo completamente variate coll'aggiunta di questo solvente poco dissociante le condizioni ordinarie che determinano l'equilibrio e in ispecie la dissociazione dei diversi componenti. Dunque nel caso del litio si possono avere due *forme di fosfati tribasici una più solubile, l'altra meno solubile: la prima idrolizzabile e trasformabile in fosfato bibasico: la seconda non idrolizzata e che anche con difetto di acido non dà che fosfato monobasico.*

Nel caso del calcio forse v'è maggiore tendenza alla formazione di un fosfato tribasico non trasformabile in bibasico; tali almeno solo le forme che noi conosciamo. Anche la forma ottenuta per azione prolungata del fosfato bicalcico amorfo sull'idrato di calcio appartiene probabilmente a questo tipo e si forma per decomposizione del fosfato bicalcico per opera dell'acqua stessa in tricalcico e monocalcico il quale con $Ca(OH)_2$ ripristina fosfato bicalcico e così via. Il fosfato bibasico che si forma trattando fosfato tricalcico con difetto di HCl può provenire tanto da decomposizione della soluzione di fosfato monocalcico specie se questa è concentrata, che da una forma speciale di fosfato tribasico trasformabile direttamente in bibasico; ma il fatto che in soluzione più diluita si forma meno fosfato bibasico fa propendere per la prima ipotesi.

Anche altri acidi polibasici danno luogo a fenomeni simili.

Prendiamo per esempio una quantità di acido tartarico cristallizzato corrispondente a 10 cc. di una soluzione normale e aggiungiamo poco per volta una soluzione satura di barite: nel momento che cade la goccia si forma un precipitato fioccoso, amorfo il quale scompare agitando. Se continuiamo l'aggiunta fino ad avere leggera reazione alcalina alla fenolftaleina (ciò che corrisponde alla saturazione esatta dell'acido tartarico) si ottiene un precipitato fioc-

coso, voluminosissimo. Bastano 2 cc. di HCl $\frac{n}{2}$ per produrre il ridiscioglimento il che indica che questo precipitato è già abbastanza solubile in acqua: infatti esso scompare anche per semplice diluizione. Ripetiamo l'esperienza aggiungendo invece che acido cloridrico dell'acido tartarico in polvere in modo da non alterare la quantità del solvente: avviene immediatamente il discioglimento del precipitato, discioglimento che non può essere dovuto ad altro che alla trasformazione del tartarato bibaritico in monobaritico.

Invece prendiamo 10 cc. di acido tartarico *n*, diluiamo con 100 cc. di acqua e aggiungiamo barite fino a leggera reazione alcalina: nessun precipitato si produce a freddo: invece per riscaldamento si ha un precipitato bianco cristallino, il quale ***non si forma per essere più solubile a caldo che a freddo***, come si crede in tutti questi casi, perchè una volta formato ***aumenta nel modo più evidente*** per raffreddamento e resta perfettamente indisciolto dopo mesi. Questo precipitato è affatto insolubile in un forte eccesso di acido tartarico.

Vediamo come si comporta l'acido citrico. Aggiungendo alla quantità di acido citrico cerrispondente a 10 cc. di soluzione *n*, barite fino a reazione leggermente alcalina alla fenolftaleina si ha un precipitato abbondante voluminosissimo. Aggiungendo poco per volta acido citrico in polvere e agitando, il precipitato finisce collo scomparire completamente e si ha una soluzione perfettamente limpida. Lasciando questa a sè (anche a freddo) si forma dopo qualche ora un precipitato minuto, cristallino, che aderisce fortemente alle pareti del recipiente, formato pure di citrato tribaritico come comprova la determinazione della barite sul precipitato seccato. Questo precipitato non si scioglie per aggiunta di acido citrico.

Dunque abbiamo dapprima la formazione di citrato di bario in una forma solubile in acido citrico e poi dalla soluzione stessa cristallizza citrato di bario in una forma insolubile.

Casi analoghi si riscontrano per altri acidi polibasici come acido succinico, malico, mellitico, acido cloropatinico, fluosilicico, ecc.

Gli esempi che ho riportati mostrano l'esistenza di due forme di sali una più solubile, l'altro meno solubile, la prima trasformabile in sale acido, la seconda no; ma vi sono altri esempi nei quali se non è facile mostrare la trasformazione o meno in soli acidi si possono però ottenere le forme amorfa e cristallizzata.

Così p. es. $CaCO_3$ pure sale di un acido bibasico si ha cristallino per riscaldamento di una soluzione di bicarbonato di calcio e in forma voluminosa amorfa aggiungendo alcool alla suddetta soluzione.

Così K_2PtCl_6 si ha cristallizzato per azione di una soluzione concentrata di KCl su $PtCl_4$, amorfo aggiungendo a una soluzione satura di K_2PtCl_6 dell'alcool. Così $CaSO_4$ si ottiene cristallizzato bollendo una soluzione satura a freddo (è da osservarsi che il precipitato non si ridiscioglie poi per raffreddamento). in forma amorfa e voluminosa aggiungendo alcool a una soluzione soprassatura.

Tornando al caso dei seleniuri i quali si hanno in 2 forme amorfa e cristallina per quanto sia un po' difficile una ricerca nel senso di vedere se la forma amorfa dà per aggiunta graduale di acidi dei selenidrati (sali acidi di H_2Se) e però molto probabile che rientrino nella categoria di fenomeni sopra riportata.

Ora possono questi casi attribuirsi a un diverso stato fisico? I più autorevoli A. di Chimica Analitica svolta secondo i concetti moderni riconoscono come una difficoltà della teoria lo strano fenomeno presentato per es. dai solfuri di nickel e cobalto i quali non precipitano in soluzione acida e invece una volta precipitati sono pressochè insolubili in acidi. In questo caso è accettata direi quasi a malincuore e in mancanza di meglio l'ipotesi di un diverso stato fisico.

Anche ammettendo in tal caso questa ipotesi. invece nei casi che noi abbiamo riportato la difficoltà è molto più grave.

Come si può parlare di stato fisico di una sostanza nell'atto stesso in cui si forma? Se i sali cristallizzati, non trasformabili in sali acidi si formassero in un mezzo neutro e poi una volta formati si constatasse ch'essi sono poco attaccabili da acidi allora ancora sarebbe possibile invocare una causa fisica, ma essi si formano in seno al liquido stesso acido, a quel liquido stesso che è capace di sciogliere prontamente la forma amorfa. Nel caso di NiS e CoS s'ammette che il precipitato subisca una trasformazione

dando parti più grossolane e quindi di minor superficie totale; il nostro caso è proprio diametralmente opposto. Ad ogni modo, non volendo ricorrere a nuovi concetti siamo costretti ad ammettere che i casi ora riportati siano semplici casi di polimorfismo, rappresentando la forma amorfa la fase più solubile.

Molto meglio però si spiegano i fenomeni ammettendo che nella forma cristallizzata la quale non è direttamente trasformabile in un sale acido si abbia un composto del tipo che le formole di struttura indicano con $Ni\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\!\!\!\!=O}{\diagdown\!\!\!\!=O}$, e il quale appartengano p. es. $CH_4 . CCl_4$, $CaCl_2$ ecc.: nella forma amorfa si abbia un composto del tipo di $Ni\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O}\!\!\mid$, CO ecc.

Nel primo caso gli atomi metallici sono egualmente uniti al residuo acido; il nostro sistema di rappresentazione li indicherebbe come uniti contemporaneamente, in modo che uno non influenza l'altro e un combinante unico li definisce. Nel secondo caso gli atomi metalli sono uniti in modo disuguale: immaginandoli come uniti successivamente al residuo acido, l'entrata in combinazione di uno influenza il legame dell'altro e si hanno 2 combinanti diversi i quali esprimono la differente energia che occorre per la loro separazione dal residuo stesso. E senza entrare in ipotesi per spiegare il meccanismo dell'azione graduale degli acidi secondo la teoria della dissociazione elettrolitica è facile comprendere come due atomi metallici egualmente uniti al residuo non possono essere spostati che contemporaneamente, e 2 atomi uno dei quali unito più labilmente, possono essere spostati successivamente. Nel primo caso il sale può considerarsi come riferibile ad un acido ipotetico il quale come gli acidi monobasici subisca un'unica dissociazione H_2/R; nel secondo caso come dall'acido ordinario H/HR.

Vediamo ora qualche altro caso. Prendiamo a considerare per es. HgCl e $HgCl_2$. In questo caso non sarebbe rispondente ai fatti considerare $HgCl_2$ come definitivo dai combinanti

$$\Gamma Hg/Cl + \Gamma(Hg - Cl)Cl$$

perchè è invece da ritenersi che HgCl derivi da $HgCl_2$, come è provato dal p. mol. doppio e più ancora dalla maggiore labilità

di un atomo di Hg nella molecola. La formula di costituzione del cloruro mercuroso $\begin{array}{l} Hg - Cl \\ | \\ Hg - Cl \end{array}$ ci mostra i due atomi di Hg nell'identica posizione e quindi non ci rappresenta il fatto che può eliminarsi con facilità un atomo di Hg ottenendosi $HgCl_2$ e presenta lo stesso inconveniente della formola dei perossidi.

Si consideri invece HgCl come definito dai combinanti

$$\Gamma Hg/Cl_2 \text{ e } \Gamma(Cl_2 - Hg)Hg$$

Il secondo sarà naturalmente minore del primo; infatti calcolandoli si ha rispettivamente 1.80 e 1,69. In realtà però al primo combinante corrispondono 53.3 calorie e al secondo 9,3 ciò che è una decrescenza troppo rapida; però al solito v'è da osservare che la sostanza HgCl si forma partendo da 2 sostanze ambedue solide ($HgCl_2$ e Hg).

La stessa osservazione può farsi per CuCl e $CuCl_2$.

I cloruri del primo gruppo sono tutti cristallini e solubili in acqua; invece AgCl è amorfo insolubile, accostandosi in ciò ad AgCl.

Con tutta probabilità questo composto non è definibile con l'unico, combinante $\Gamma Ag/Cl$, ma bensì coi due combinati $\Gamma Ag/Cl_2$ e $\Gamma/Cl_2 - Ag)/Ag$ per quanto non sia ben noto il composto intermedio $AgCl_2$.

Ciò s'accorda anche colla facilità colla quale questo composto si altera dando Ag metallico. Inoltre si conosce anche una forma la quale con tutta probabilità è isomera alla prima e corrisponde a $\Gamma Ag/Cl$, infatti è noto che evaporando lentamente all'oscuro una soluzione ammoniacale di cloruro d'argento si ha AgCl cristallizzato. In composti come CuCl, AgCl, HgCl e forse Li_2O e altri, abbiamo dunque, accettando questo punto di vista, una valenza non paragonabile a quella degli alcalini; poichè in essi abbiamo in realta bivalenza nel composto intermedio e poi l'aggiunta ulteriore di atomi metallici più labilmente uniti, produce, almeno in apparenza, la monovalenza.

I composti CuCl, AgCl ecc. occupano rispetto ai metalli la posizione dei perossidi rispetto all'ossigeno. In questi si hanno atomi di ossigeno disugualmente legati a metalli; in quelli, metalli disugualmente legati a metalloidi.

Senza entrare in particolari circa la composizione degli acidi e delle basi polivalenti è da presumersi che gli atomi di H (e rispett. OH) non siano in posizione simmetrica, ma definiti da combinanti diversi.

E tale questione bisognerebbe porla e studiarla anche per l'acqua. E' questo composto definito da l'H_2/O o dai due combinati l'O/H e l'(OH)H?

Ovvero esistono ambedue in quantità variabili secondo la temperatura essendo la forma rappresentata da l'H_2/O il vero solvente e l'altra la piccola parte che subisce la dissociazione in H e OH? Perchè con ciò si avrebbe infine una rappresentazione del fatto di un solvente dissociato in se stesso. si potrebbe comprendere abbastanza bene l'anomalia del massimo e della curva dei calorici specifici attorno a questo punto (infatti una trasformazione di un composto definito da l'O/H e l'(O — H) (H in l'O/H_2 è accompagnata da modificazioni termiche essendo diversa la somma dei due primi combinanti dal terzo). Credo che interessasse studiare accuratamente l'idrolisi delle sostanze a reazione alcalina. vicino al punto ai massima densità, per vedere le variazioni.

Le sostanze polimorfe, per quanto differiscono dalle comuni sostanze isomere perchè non possono desistere contemporaneamente una in presenza dell'altra non è da escludere peró che possano ricevere spiegazioni in una differenza chimica di un ordine più delicato. Il fatto dell'esistenza di due forme una amorfa e una cristallizzata pei sali di acidi polibasici, la prima presentante una vera e propria asimmetria chimica (contenendo atomi metallici diversamente legali al residuo), la seconda invece chimicamente simmetrica (contenendo atomi metallici egualmente legati al residuo e spostabili solo contemporaneamente) mi pare già per se stesso abbastanza significativo.

In una molecola molto complessa vi possono essere atomi egualmente legati e in posizione simmetrica rispetto al residuo, altri in posizione asimmetrica ecc.; ora il numero e natura dei primi e dei secondi, il loro associarsi ecc. possono essere in relazione colla forma cristallina della sostanza. E' innegabile infatti che questa dev'essere in relazione colla intima struttura chimica, se non che le formole strutturali con la loro indeterminatezza (poichè per es, rappresentano allo stesso modo CO_2 e NiO_2) non

permettono di stabilire una tale relazione. E ciò potrà avvenire anche nelle molecole più semplici poichè non sappiamo quale possa essere la complessità di queste quando ci riferiamo allo stato solido.

Uno studio di tal genere potrà procedere di pari passo collo studio della costituzione dei composti inorganici un po' più complessi di quelli finora studiati.

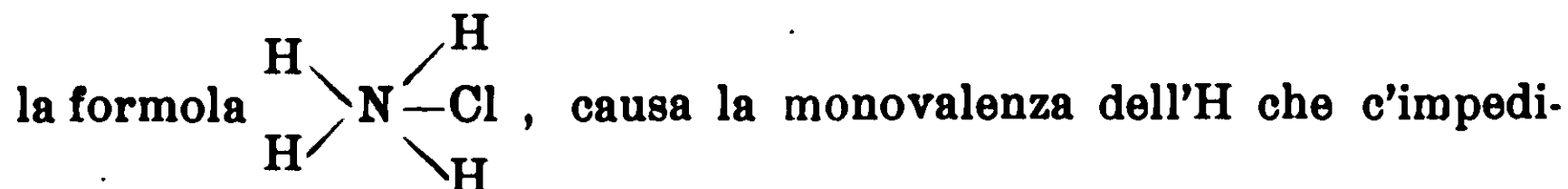
La costituzione di sostanza come per es. H_2SO_4, KNO_3 ecc. ecc. si può volendo rappresentare coll'ipotesi del combinante traducendo le ordinarie formole di struttura; p. es. la formola di costituzione di H_2SO_4 si potrebbe rappresentare coi combinati

$$\Gamma S\,O_2 . \Gamma(SO_2)2(O - H) , 2\Gamma O/H$$

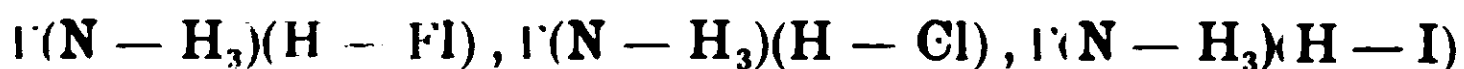
o in molti altri modi. Ma ben diversamente deve venire studiata questa difficile questione data la indeterminatezza e in certi casi la mancanza di qualsiasi appoggio sperimentale della formòla di struttura.

Per composti come $BaO_2 . H_2O_2 . Hg_2Cl_2$ ecc. la formola di struttura non rappresenta è vero la diversa labilità degli atomi di ossigeno ecc. ecc. ma infine rappresenta sempre bene i legami immediati fra atomo ed atomo; v'è solo quella indeterminatezza dovuta all'inesistenza di ogni significato energetico *del legame* e per la quale per es. s'indica collo stesso segno il legame fra K e Fl e fra H e I ecc.

Ma invece in certi composti nei quali la tirannia dell'ipotesi della valenza impone certe formole è facile mostrare ch'esse non hanno alcun fondamento sperimentale, come s'è visto discutendo il caso di KOlO; in questo caso noi possiamo col nostro sistema di rappresentazione sostituito al concetto di valenza e che permette in ogni caso di rappresentare l'unione di determinati gruppi mediante l'energia residua nei singoli atomi, comprendere la costituzione di certi composti.

Prendiamo p. es. il caso dei sali ammoniacali, pei quali la teoria della valenza, riferendoci al caso del cloruro, costringe ad accettare la formola $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \!\!> N \begin{matrix} / H \\ - Cl \\ \backslash H \end{matrix}$, causa la monovalenza dell'H che c'impedisce di concepire qualsiasi altro attacco.

Ma all'infuori di questa necessità non v'è certo nessuna ragione di ammettere un'unione diretta fra N e Cl, anzi tali ipotesi e ben poco verosimile e se come s'è detto la monovalenza dell'H non l'impedisse si ammetterebbe certo più probabile l'unione immediata del Ci con l'H.

Vediamo l'interpretazione di questi fatti dal nostro punto di vista. Nel composto NH_3 avremo un vettor residuo N: in HFl. HCl, , HI ecc. avremo un vettor residuo H. Noi possiamo rappresentare il legame che unisce NH_3 ad HFl. HCl. HI mediante i combinat

$$\Gamma(N - H_3)(H - Fl), \Gamma(N - H_3)(H - Cl), \Gamma(N - H_3)(H - I)$$

Ciò sta in relazione col fatto che nonostante si dovesse presumere che acidi più energici si combinassero all'ammoniaca con un maggior sviluppo di calore, invece si nota che lo sviluppo è maggiore nella reazione $NH_3 + HI$ che nella reazione $NH_3 + HCl$, e in quest'ultimo caso maggiore che nella reazione $NH_3 + HFl$. Ora l'energia restata a H in HFl è 0.08; in HCl è 0.30; in HI è 0.50.

Altrettanto dicasi per PH_4Cl, PH_4Br, PH_4I. E' noto che il più stabile di questi composti è PH_4I e il meno stabile è PH_4Cl. Ora calcolando i oombinati rispettivi nell'ipotesi sopra accennata si ha appunto:

$$\Gamma(P - H_3)(H - I) = 0,27 \quad ; \quad \Gamma(P - H_3)(H - Br) = 0.22 ;$$
$$\Gamma(P - H_3)(H - Cl) = 0,16$$

Per Sb si avrebbero delle cifre anche più piccole, ciò che sta in accordo coll'affinità nulla di SbH_3 per gl'idracidi.

Così in generale in tutti i composti inorganici, se la teoria della valenza può in qualche caso stabilire relazioni numeriche sugli atomi che entrano nelle combinazioni, si mostra in generale inadatta a fornire formole strutturali in accordo coi fatti. E questo riferendoci anche ai composti più semplici; perchè p. es. le formolo di costituzione di composti inorganici molto complessi ohe ai trovano in certi trattati di mineralogia non meritano neppure di essere prese sul serio.

Difficoltà ancora maggiori s'incontreranno nel campo dei composti del carbonio qualora si voglia stabilire il contenuto d'energia dei diversi atomi e l'energia complessiva del composto. Ad ogni modo il concetto d'isomeria energetica che abbiamo svolto

può applicarsi largamente in questo campo. Potrebbe essere fatto anche una traduzione delle comuni formole adattandole al nostro punto di vista, ma tale traduzione non presenterebbe alcun vantaggio. Credo invece si potessero utilizzare i concetti svolti per studiare in un modo molto più profondo la costituzione di questi composti e tutte le relazioni che intercedano fra gli atomi costituenti la molecola. Per dare un es. se un composto organico contiene contemporaneamente le funzioni COOH e NH_2 può ammettersi che in certi casi avvenga la salificazione interna e ciò si giustifica dal punto di vista della teoria della valenza che ammette o per meglio dire è costretta ad ammettere due valenze (3 e 5). Ma in altri casi non si può in alcun modo rappresentare la innegabile influenza di gruppi anche lontani fra di loro; per es. dalla formola non emerge l'influenza del cloro sull' H dell'acido tricloro acetico; mentre che ponendo opportunamente i combinati fra vettori residui Cl_3 e H noi possiamo riavvicinare questo composto ad HCl. In linea generale abbiamo la possibilità di rappresentare l'influenza dei gruppi sostituenti nelle più lontani parti della molecola, perchè possiamo considerare i combinanti fra vettori residui senza le restrizioni che ci pone la teoria della valenza.

Ad ogni modo il primo passo da farsi è quello relativo ai più semplici composti inorganici.

Come indica il titolo di questa mia memoria io ho inteso semplicemente di dare un saggio di una teoria dell'isomeria basata sul concetto di un diverso contenuto d'energia e di una diversa distribuzione di energia negli atomi costituenti una determinata molecola; l'argomento d'altronde presenta difficoltà ed estensione tale che sarebbe stato presunzione da parte mia tentare di svolgerlo completamente o di riservarmene lo studio. A parte tutte le immancabili deficienze io credo che il sistema proposto presenti il vantaggio di riunire sotto un'unica ipotesi e conseguente metodo di rappresentazione due ordini di fenomeni affatto distinti fin'ora. Infatti io ho cercato dapprima mediante la funzione vettoriale studiata di rappresentare e collegare insieme i dati termochimici e solo dopo ho rilevato che si perveniva al concetto d'isomeria data la mancanza della proprietà distributiva nella formazione vettoriale descritta.

R. Istituto tecnico di Viterbo, 4 ottobre 1909.

Cristalli misti fra zolfo e tellurio.

Nota di GIOVANNI PELLINI.

(Giunta il 7 ottobre 1909).

In una comunicazione da me fatta al VI Congresso internazionale di Chimica applicata tenutosi in Roma nel 1906 [1], ho dimostrato che il tellurio ed il selenio devono ritenersi indubbiamente isomorfi fra loro, portando un contributo decisivo alla controversa questione, che fu oggetto di una serie di ricerche da parte specialmente del Retgers e del Muthmann. Ho dimostrato, mediante la curva di solubilità a 21° dei cristalli misti di bromotellururo di fenile e bromoseleniuro di fenile, che questi due composti sono fra loro isodimorfi; inoltre che il tellurato acido di rubidio ed il seleniato acido di rubidio si separano dalle soluzioni riunite contenenti percentuali di seleniato superiori all'equimolecolare in forma di cristalli misti del tipo del seleniato. In una comunicazione ulteriore [2] ho dimostrato poi che anche il tellurio ed il selenio metallico si depositano dai miscugli dei due elementi fusi omogeneamente, in una serie ininterrotta di cristalli misti appartenenti al sistema esagonale, il che è una prova esauriente dell'isomorfismo dei due elementi.

Ma se le relazioni di isomorfismo fra il selenio e il tellurio possono oggi ritenersi stabilite in modo sicuro, manca invece qualunque esempio di relazione di isomorfismo fra lo zolfo ed il tellurio. Si noti che la forte differenza nei pesi atomici, contribuisce a rendere meno evidenti le analogie fra questi elementi. E così le possibili relazioni di isomorfismo saranno da aspettarsi meno spiccate, in accordo con i caratteri generali delle serie omologhe del sistema periodico.

Il Retgers [3] afferma che il tellurio non si mescola isodimorfo collo zolfo; e si basa sopra i seguenti fatti:

1. L'isomorfismo (o isodimorfismo) fra il tellurato e l'osmiato potassici.

[1] Vol. VI, Sez. X, pag. 125: vedi inoltre Gazz. chim. ital., *36*, II, 455 (1906).
[2] Gazz. chim. ital., *36*, II, 469 (1906).
[3] Zeit. phys. Chemie, *12*, 590 (1893).

2. La riscontrata mancanza di isomorfismo fra il tellurato potassico ed il solfato potassico.

3. La mancanza di miscibilità (nel ioduro di metilene) fra lo zolfo ed il tellurio, mentre lo zolfo ed il selenio si mescolano facilmente.

4. La tendenza alla formazione di numerosi composti chimici fra lo zolfo ed il tellurio. tendenza che non si riscontra fra lo zolfo ed il selenio.

Si aggiunga che il tellurio metallico venne trovato esclusivamente in cristalli del sistema esagonale-romboedrico (1).

Allo scopo di portare un contributo alla questione dell'isomorfismo dei due elementi, io riferisco qui lo studio eseguito sul sistema « zolfo-tellurio » dal punto di vista degli equilibri chimici eterogenei. Che un indirizzo in questo senso conduca a buoni risultati, è già stato dimostrato dal Ringer (2) per il sistema « zolfo-selenio » e da me per il sistema « selenio-tellurio ».

Già Berzelius e Klaproth fondendo insieme solfo e tellurio non ottennero composti fra questi due elementi. Notarono che, allo stato fuso, i due elementi si mescolano in tutte le proporzioni e che i miscugli ottenuti per fusione con piccola percentuale di tellurio rendono lo zolfo rosso, mentre che i miscugli ricchi in tellurio tendono al nero.

Per azione dell'idrogeno solforato sulle soluzioni di acido telluroso e acido tellurico. si precipitano delle sostanze brune, che corrispondono rispettivamente alla composizione TeS_2 e TeS_3, ma che si decompongono nei due elementi non solo per fusione, ma anche sotto l'azione del solfuro di carbonio a freddo.

Tali ricerche sono, nel loro complesso, confermate da tutti gli altri sperimentatori (3). Per cui si può concludere che se l'esistenza del composto TeS_2 può, sotto certe condizioni, essere ritenuta per verosimile, per lo meno esso è instabilissimo anche alla temperatura ordinaria. Più problematica risulta l'esistenza del composto TeS_3. Per fusione non si ottengono composti; anzi Mac Ivor (4)

(1) Groth. Chemische Kristallographie, I Teil, pagg. 25 e 35.

(2) Zeit. anorg. Chemie, *32*, 183 (1902).

(3) Vedi per la letteratura Gutbier e Flury, Z. anorg. Chemie, *32*, 273 (1902).

(4) Chemical News, *87*, 209 (1903).

aggiunge sembrargli che l'affinità chimica fra questi elementi cessi ad una temperatura molto al di sotto di quella alla quale ogni miscela di essi può fondere, e che, in conseguenza di ciò, con tale sistema, non si possono formare composti definiti, cioè solfuri.

Degno di nota infine è l'esistenza di una varietà di solfo rosso del Giappone chiamata *seki-rin-seki* ed analizzata da Divers e Shimidzu [1]:

S	Te	Se	As	Mo	Sostanze terrose	Somma
99,76	0,17	0,06	0,01	traccie	traccie	100

Si trova insieme allo zolfo giallo in parecchi giacimenti vulcanici del Giappone in massi cristallini semi trasparenti. Anche le varietà gialle contengono traccie di tellurio e di selenio. Tale tellurio è quello che fu assoggettato da Masumi Chikaskigé [2] alle determinazioni di peso atomico.

Curve di congelamento delle miscele di tellurio e zolfo.

Lo studio termico delle miscele di zolfo e tellurio venne eseguito studiando l'andamento delle curve di raffreddamento. La fusione fu compiuta in provette di vetro difficilmente fusibile, tutte di circa uguale capacità e spessore delle pareti, immerse in un bagno di sabbia e protette da un forte irradiamento da un dispositivo opportuno. Un termo-elemento platino-platinorodio [spessore 0,2 mm. × lunghezza 150 cm.] protetto da un sottile tubetto di quarzo trasparente, servì alla misura delle temperature con l'impiego di un galvanometro di Siemens e Halske a due scale di temperatura.

Poichè il peso specifico del tellurio è notevolmente diverso da quello dello zolfo, venne impiegato sempre lo stesso volume di miscela di 3 cm.^{3}, tenendo poi conto della quantità in peso della miscela per il calcolo delle temperature eutectiche. Di ogni miscela vennero determinate parecchie curve di raffreddamento, proseguite molto al di sotto della temperatura eutectica. I valori medî delle determinazioni sono raccolti nella seguente tabella:

(1) Chemical News, *48*, 204 (1883); Inoltre Jahres Berichte, *1883*, 1828.
(2) Journal of the chemical Society, *69*, 881 (1896).

Percentuali atomiche tellurio	Principio della solidificazione	Temperature eutectiche		Tempi di cristallizz. eutectica in secondi
100 (tellurio puro)	451°	—		—
98	441,5		(99.5)	—
95	435	—		—
90	431.5	103	(97,5)	90
80	420	105.5	(100.5)	163
70	409		(99.5)	187
60	397,5	108		219
50	387,5	109		257
40	368	110,5		298
30	347.5	110		343
25	349	107	(102)	383
20	321,5	106.5		414
10	298	108	(98)	536
5	212	107	(100)	701
2	163	107,5		797
1	—	110		868
0 (zolfo puro)	trimetrico 113.5 monoclino 119		—	—

Osservazioni generali sulle curve di fusione :

1. Il principio della solidificazione è regolare in molti casi. in altri si ha una piccola soprafusione, in pochi questa soprafusione è assai marcata.

2. Per le miscele al 50, 25, 20, 10 °/$_0$ atomi di tellurio si notano nei principî della solidificazione dei valori assai concordanti con l'andamento generale della solidificazione, ma anche dei valori spiccatamente anomali: essi sono presentati dalla stessa miscela alla prima fusione od in fusioni successive, quando le precedenti offrono valori normali, oppure in miscele a uguale concentrazione, ma di diversa preparazione. Si notano dei valori generalmente assai elevati fra i quali non è però possibile fare media; qualche rara volta valori notevolmente inferiori. Tuttavia tutte le curve di raffreddamento hanno forma normale fino alla temperatura eutectica, cioè tutte presentano un rallentamento ed un arresto eutectico. L'agitazione, la semina di germi ed il riscaldamento rapido

o lento non sembrano aver gran peso sulle anomalie: soltanto se la massa non è notevolmente riscaldata sopra la temperatura di fusione completa, si hanno valori più regolari. Tali anomalie devono perciò verosimilmente trovare la loro spiegazione nelle anomalie proprie al polimorfismo dello zolfo e del tellurio e che disturbano anche la fusione delle miscele di selenio e zolfo. come ha già osservato il Ringer, il quale è ricorso per ciò a misure dilatometriche, che nel mio caso però non sono possibili, data la temperatura assai elevata alla quale si dovrebbe operare. Tuttavia, poichè in via generale non si può escludere la formazione anche di composti, così intendo sottoporre questa parte del diagramma di congelamento ad un più accurato esame.

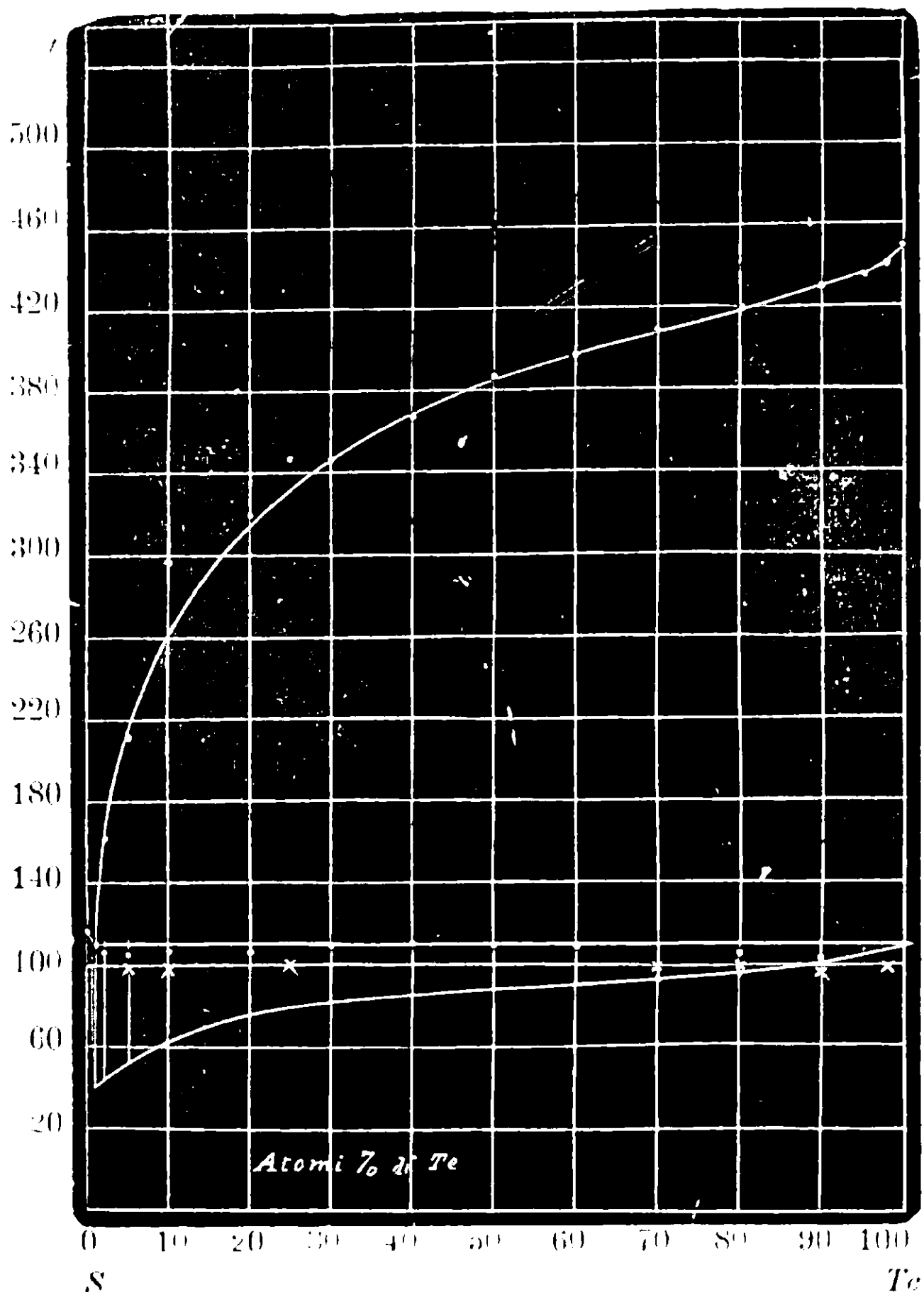



Fig. 1.

3. Per le miscele al 98 e 95 % di tellurio non è possibile osservare un arresto termometrico alla temperatura eutectica data

la grande massa del tellurio in confronto a quella dello zolfo. E' però da notarsi che se la massa raffreddata viene di nuovo e opportunamente riscaldata a 120-130°, si osservano in mezzo al tellurio compatto delle piccolo goccioline di zolfo fuso. Solo in un caso e per la miscela al 98 % si ebbe a 99.5° una piccolissima sopraffazione ed un piccolissimo arresto. Tutte le altre miscele fino alla concentrazione 1 % forniscono arresti eutectici la maggior parte con soprafusione, da cui ha origine la forma della curva rappresentante i tempi eutectici ([1]).

4. Nella tabella e nel diagramma relativo (fig. 1) sono riportate due temperature eutectiche; ciò è stato fatto in vista della probabile solidificazione delle varie miscele nella forma monoclina dello zolfo, che dà luogo a punti eutectici più elevati (caso normale) o della solidificazione della miscela nella forma trimetrica dello zolfo, per cui sono da osservarsi eutectici più bassi. Il diagramma dei tempi eutectici si riferisce ai valori più elevati.

5. Le miscele a composizione inferiore all'uno per cento àtomico di tellurio non dànno luogo a indicazioni termometriche nette. Perciò veunero eseguite per questa parte del diagramma delle esperienze a parte.

6. Dall'andamento delle curve di solidificazione delle miscele di tellurio e zolfo si conclude che questi due elementi non formano nessun composto fra loro.

Però diversi indizi mi hanno convinto che la porzione del diagramma delle curve di congelamento dalla parte dello zolfo meritava uno studio più accurato. Avendo notato che le soluzioni diluite di tellurio nello zolfo ottenute per fusione sono di color rosso-arancio trasparenti e che da essa si ottengono dei cristalli aciculari monoclini trasparenti e rossi, ho pensato che lo zolfo rosso osservato da parecchi autori fosse costituito da cristalli misti di zolfo e tellurio. Infatti, estraendo la massa fusa col solfuro di carbonio si ottiene una soluzione limpida rossa, dalla quale si depositano dei bellissimi cristalli trasparenti, assai più lucenti che non quelli dello zolfo puro: essi contengono del tellurio e la colorazione rossa è più o meno intensa, a seconda del contenuto in tellurio. Anche il selenio in soluzione solida con lo zolfo colora la massa in rosso.

([1]) Ruer, Metallographie, pag. 290 (1907).

Tuttavia la colorazione dei cristalli misti di selenio e zolfo a piccola concentrazione in selenio è di color giallo-aranciato, mentre che i cristalli misti di zolfo e tellurio ad uguale concentrazione sono colorati in rosso aranciato. Tali cristalli misti presentano le seguenti caratteristiche:

1. Quelli ottenuti per raffreddamento della massa fusa hanno abito monoclino, come è stato dimostrato con osservazioni cristallografiche ([1]).

2. Quelli ottenuti per estrazione con solfuro di carbonio dalla massa fusa, sono trimetrici. Riporto qui le costanti cristallografiche di confronto fra lo zolfo naturale ed artificiale ed i cristalli misti da me preparati contenenti gr. 0,557 di tellurio in 100 gr. di cristalli misti.

Lo zolfo puro (sistema trimetrico) possiede, in base alle misure fatte da Rokscharow [Dana, System of Mineralogy, 1892, pag. 8] sui cristalli naturali, le seguenti costanti:

$$a : b : c = 0{,}81309 : 1 : 1.90339.$$

Le misure di Brezina ([2]) sui cristalli artificiali dànno le seguenti costanti:

$$a : b : c = 0.8108 : 1 : 1.9005.$$

In confronto, i cristalli misti di zolfo e tellurio hanno le seguenti costanti:

$$a : b : c = 0.81316 : 1 : 1{,}86929.$$

Si deve perciò concludere che la variazione delle costanti è parziale, nel senso che varia sensibilmente il solo parametro c: e ciò è una conferma cristallografica della esistenza di isomorfismo tra il tellurio e lo zolfo.

3. Analizzando la composizione complessiva della parte delle miscele fuse estratta dal solfuro di carbonio, si deduce che i cri-

([1]) Devo ringraziare il prof. Billows dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Padova, che si è gentilmente prestato ad eseguire le ricerche cristallografiche sui diversi cristalli misti, da me preparati. Il resoconto di tale studio è comparso nella Rivista di Mineralogia, diretta dal prof. R. Panebianco, Vol. 38.

([2]) Groth. Chem. Kristallographie, pag. 25 e seguenti.

stalli misti del tipo monoclino possiedono una composizione media di 1,9 %, mentre ohe l'eutectico trovato alla concentrazione atomica di 1 % di tellurio, corrisponde alla concentrazione in peso di 3,86 %.

4. I cristalli ricchi in tellurio estratti dalle masse fuse si alterano rapidamente separando tellurio e zolfo amorfo, insolubile in solfuro di carbonio.

Anche le soluzioni concentrate depositano tellurio. Quando la composizione dei cristalli misti è discesa a 1.2 % di tellurio i cristalli non sono più alterabili. Si tende perciò verso uno stato di equilibrio determinato dalla diminuzione di solubilità a più basse temperature. Venne puro osservato che anche dalle soluzioni limpide in solfuro di carbonio e provenienti dalla estrazione delle masse fuse, si deposita col tempo una sostanza amorfa giallo-rossastra, il che induce a ritenere probabile l'esistenza di una modificazione solubile nel solfuro di carbonio.

3. Costantemente le masse fuse, per quanto la concentrazione in tellurio sia piccola, non sono solubili del tutto nel solfuro di carbonio. Rimane indietro una sostanza amorfa di colore giallo-rosso, ohe è costituita da una soluzione solida amorfa di tellurio e zolfo: la composizione in tellurio di una di tali masse amorfe risultò 1,54 %. La composizione di tale soluzione solida amorfa tende perciò ad avvicinarsi a quella dei cristalli misti. Ciascun miscuglio a composizione fissa e a percentuale inferiore all'eutectica, fuso completamente e mantenuto a fusione per lungo tempo fra 150°-200°, fornisce sempre la stessa quantità di residuo insolubile in solfuro di carbonio.

Trasformazione dei cristalli misti allo stato solido.

E' noto che lo zolfo ha un punto di trasformazione a 95°.5 passando da monoclino a trimetrico a più bassa temperatura. Tale punto di trasformazione è abbassato dal tellurio. Le esperienze vennero eseguite con dei dilatometri, osservando le variazioni del volume a diverse temperature.

Il liquido dilatometrico impiegato fu un olio minerale.

Miscugli	Per cento Te	Intervallo di trasformazione
1	0,232	93°.5-94°.5
2	0,833	90°-93°
3	1.178	89°-92°

Dai dati ora riportati si ottiene il diagramma disegnato nella fig. 2.

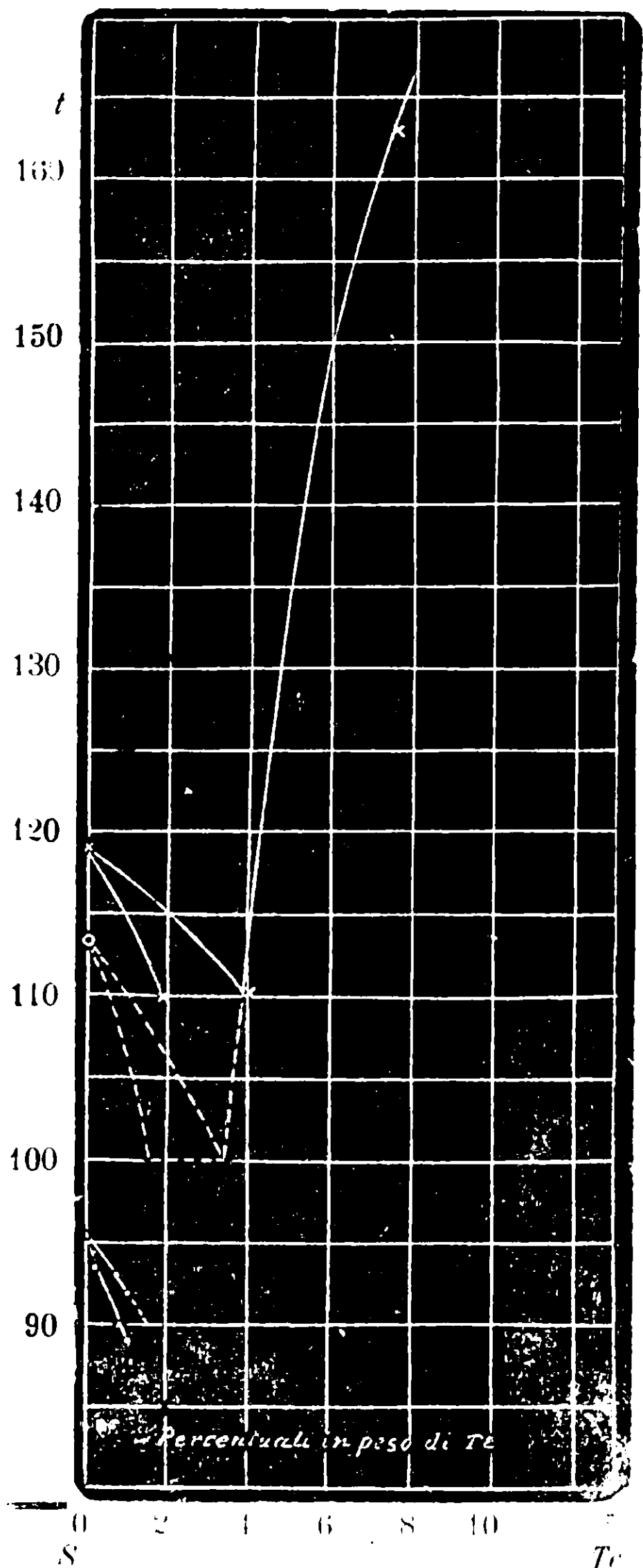



FIG. 2.

Vi sono però dati positivi i quali dimostrano che la curva di trasformazione dei cristalli misti deve discendere rapidamente tendendo a divenire parallela all'asse delle temperature. Le prove vengono fornite dalle soluzioni dei cristalli misti nel solfuro di carbonio. Una di tali soluzioni venne concentrata alla temperatura

di ebullizione del solvente, poi lasciata evaporare a temperatura ordinaria, finchè tutto il solvente fu eliminato. Dopo alcuni giorni. aderenti alla massa dei grossi cristalli trasparenti e trimetrici, si osservarono alcuni cristalli isolati giallo-rossastri opachi. Questi pochi campioni, insufficienti per una determinazione del loro contenuto in tellurio, vennero misurati al goniometro. Essi sono monoclini — modificazione β dello zolfo. Ma poichè sono opachi nella loro massa, vuol dire che a temperatura ordinaria si sono trasformati in un aggregato di cristallini trimetrici. Si tratta di un caso evidente di paramorfosi. Mi riservo di studiare più dettagliatamente le condizioni precise della loro formazione. La quantità media percentuale di tellurio nei cristalli trimetrici risultò di gr. 0.56. Quella dei cristalli monoclini deve necessariamente essere più elevata.

Infine, a completare dal punto di vista teorico il diagramma dal lato dello zolfo è stato segnato anche il campo di esistenza (non esperimentato) dei cristalli misti, che si possono ottenere dalla fusione dello zolfo trimetrico. Poichè il punto di fusione dello zolfo trimetrico viene abbassato, il limite di solubilità dei cristalli misti risulta spostato verso sinistra, come lo indica la parte punteggiata della fig. 2. La temperatura eutectica trimetrica potrebbe essere ritenuta, in base ai dati sperimentali, in media 99°,5.

Cristalli misti per soluzione.

Lo zolfo è solubile in molti solventi nei quali il tellurio non è praticamente solubile: soltanto il ioduro di metilene scioglie, secondo Retgers, una piccola quantità di tellurio (0.1 %); tuttavia la questione è controversa. e Staudenmeyer e Gutbier [1] ritengono che si formi una combinazione fra iodio e tellurio. Ma analogamente a quanto si osserva per i cristalli misti di zolfo e selenio. io ho trovato che le soluzioni di zolfo in solfuro di carbonio. benzolo, ecc., hanno la proprietà di facilitare la soluzione del tellurio, per quanto in grado assai minore del selenio.

Una soluzione satura a 25° di zolfo in solfuro di carbonio, cui si aggiunse del tellurio ottenuto per precipitazione, dopo una continuata ebullizione per dieci giorni, divenne evidentemente rossa. Così dicasi per una soluzione di zolfo nel benzolo.

[1] Zeit. anorg. Chemie, 32, 42 (1902).

I cristalli depostisi a 25° dal solfuro di carbonio sono di colore rosso-arancio e contengono gr. 0,174 °/₀ di tellurio. I cristalli depositatisi a 25° dal benzolo, sono di colore giallo-rossastro e contengono gr. 0.104 °/₀ di tellurio.

Inoltre i cristalli misti anche a forte percentuale di tellurio, si sciolgono facilmente in tutti i solventi dello zolfo. Dal ioduro di metilene cristallizzano di nuovo con colorazione giallo-intensa: ma la cristallizzazione non è netta. Sotto il campo del microscopio si osservano anche delle masse nerastre, dovute ad una scomposizione. Il presentarsi dei cristalli misti con colorazione gialla per quanto più marcata di quella dei cristalli di puro zolfo, il fatto che la soluzione del tellurio nelle soluzioni di zolfo nei diversi solventi richiede un tempo assai lungo, unito alla poca stabilità del ioduro di metilene spiegano sufficientemente l'errore del Retgers. che affermò che, sotto il campo del microscopio lo zolfo ed il tellurio cristallizzano separati.

Degno di nota è pure il comportamento dei cristalli misti nel bromuro di etilene (p. di ebullizione 131°,6).

Se una soluzione concentrata e bollente viene rapidamente raffreddata, si depositano una quantità di sottilissimi aghi cristallini essi sono monoclini perchè mostrano estinzione inclinata rispetto all'allungamento fra nicol incrociati a luce parallela. Si trasformano rapidamente a temperatura ordinaria e tale trasformazione è seguibile sotto il campo del microscopio, perchè scompare l'estinzione.

Vennero infine preparati dei cristalli misti di zolfo e tellurio aventi la composizione del campione di zolfo rosso del Giappone analizzato da Divers e Scimidzu (0,17 °/₀ Te), e dei cristalli misti di selenio e zolfo nelle proporzioni di detto campione (0.06 °/₀ Se) ed altri nella proporzione uguale a quella in tellurio (0,17 °/₀ Se). Dalla osservazione delle singole colorazioni sotto uguale spessore. si deduce che la colorazione rossa è prevalentemente da attribuirsi al tellurio.

Conclusioni.

1. Lo zolfo ed il tellurio, in base ai dati dell'analisi termica e nelle condizioni sperimentali da me seguite, non formano nessun composto fra loro: dànno luogo ad una serie di cristalli misti verosimilmente dalla sola parte dello zolfo.

2. Il tellurio forma cristalli misti isomorfi con lo zolfo tanto nel sistema trimetrico che nel monoclino.

3. Esiste una soluzione solida amorfa di tellurio e zolfo insolubile in solfuro di carbonio; inoltre dalle soluzioni in solfuro di carbonio si deposita oltre a cristalli misti, anche una miscela solida amorfa.

4. I cristalli misti si formano oltre che per fusione anche per soluzione.

5. Lo zolfo rosso del Giappone è verosimilmente una miscela isomorfa dei tre elementi: zolfo, selenio, tellurio.

6. La posizione del tellurio nel gruppo sesto del sistema periodico, riceve da questo primo caso constatato di isomorfismo fra esso e lo zolfo, un nuovo appoggio. L'isomorfismo dei tre elementi S, Se, Te è definitivamente stabilito.

I risultati di questo lavoro furono comunicati alla Sezione X del Congresso internazionale di Chimica applicata, tenutosi in Londra nel maggio 1909.

Infine ringrazio i laureandi sig.ri E. Quercigh e E. Fabris per avermi aiutato nelle presenti ricerche.

Padova, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Ricerche sulla picrotossina.

Nota di F. ANGELICO.

Picrotina.

Proseguendo le ricerche da me iniziate sulla picrotossina, in questa nota descriverò alcuni risultati ottenuti dalla picrotina $C_{15}H_{18}O_7$ che assieme alla picrotossinina forma il prodotto commerciale.

Come ebbi a far rilevare in una nota precedente la picrotina per ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina dà origine a due acidi isomeri [α-picrotinico (245°) e β-picrotinico (254°)] della formula $C_{15}H_{18}O_8$, i quali vengono separati difficilmente giacchè essi sono quasi egualmente solubili nei solventi, acqua od

alcool, ad eccezione dell'acido acetico glaciale, nel quale il primo acido è un po' meno solubile. Per tal ragione dopo numerose prove ho trovato le condizioni opportune, le quali mi han permesso di ottenerne uno solo e precisamente l'α-picrotinico sul quale ho istituito le presenti ricerohe.

Quest'acido è stabilissimo al permanganato potassico in soluzione alcalina, però per trattamento con acido cromico dà origine ad un miscuglio molto complesso, probabilmente per il fatto che l'acido solforico diluito a caldo reagisce su di esso anche per proprio conto. È monobasico, non reagisce con idrossilammina e con fenilidrazina, nè con ioduro d'etile; con anidride acetica dà un prodotto sciropposo, che anche dopo molti giorni non accenna a solidificare.

Con polvere di zinco ed acido acetico, come pure con amalgama di sodio rimane stabile; se peró si tratta con acido iodidrico e fosforo rosso allora perde quattro atomi di ossigeno per dare un acido monocarbossilico della formula

$$C_{15}H_{18}O_4$$

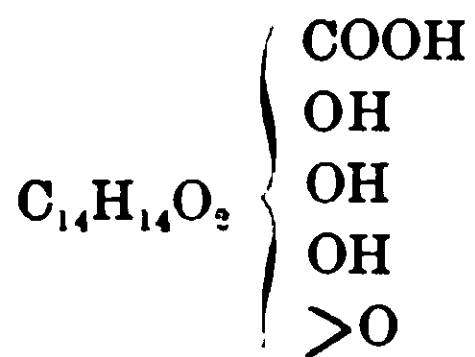
che è identico a quello ottenuto da Oglialoro e Forte [1] per eguale trattamento della picrotina.

Or siccome dalla picrotina, $C_{15}H_{18}O_7$, Meyer e Bruger [2] ottennero un derivato diacetilieo, nel caso dell'acido picrotinico, che differisce da questa per un atomo di ossigeno di più, non è improbabile che in esso vi siano contenuti tre ossidrili: un quarto atomo di ossigeno, ohe viene eliminato nella riduzione, tanto nell'una quanto nell'altra sostanza potrebbe trovarsi a cavallo fra due atomi di carbonio.

Rimangono ancora due atomi di ossigeno a funzione ignota i quali costantemente si riscontrano nei derivati che si ottengono da questo acido.

La struttura dell' acido β-picrotinico potrebbe rappresentarsi così :

[1] Gazz. chim. ital. 1891, V. 21, p. 214.
[2] Berl. Berichte 1898, V. 31, p. 2960.

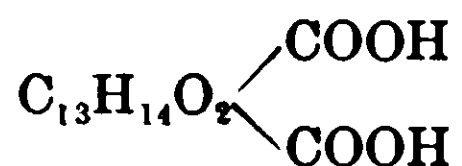
$$C_{14}H_{14}O_2 \begin{cases} COOH \\ OH \\ OH \\ OH \\ >O \end{cases}$$

e per l'acido proveniente dalla riduzione

$$C_{14}H_{17}O_2.COOH$$

Quest'ultimo, stabile all'acido nitrico ed all'acido cromico, ossidato con permanganato potassico a secondo la quantità di ossidante dà origine ad altri tre acidi. Impiegando tre atomi di ossigeno con rendimento quasi quantitativo, si forma un acido bicarbossilico, stabile all'acido cromico e all'acido nitrico, anche fumante, che non reagisce con ioduro d'etile o con isocianato di fenile e che non contiene gruppi chetonici o aldeidici, della formula:

$$C_{15}H_{16}O_6$$

la sua struttura potrebbe essere la seguente:

$$C_{13}H_{14}O_2 \begin{matrix} \nearrow COOH \\ \searrow COOH \end{matrix}$$

Aumentando la quantità di permanganato fino a 10 atomi di ossigeno si ottengono altri due acidi della formula

$$C_{13}H_{12}O_6$$
$$\downarrow$$
$$C_{13}H_{12}O_7$$

Il primo fonde verso 110° decomponendosi a 125-130°; il secondo fonde a 175° con decomposizione.

Ambedue sono acidi bicarbossilici, però solamente il secondo probabilmente è un derivato dell'acido malonico, giacchè è noto che i punti di decomposizione degli acidi malonici bisostituiti sono limitati fra 160°-180° [1].

All'acido $C_{13}H_{12}O_6$ fusibile a 110° si perviene anche per altra via. Allorquando l'acido α-picrotinico ($C_{15}H_{18}O_8$) si pone a bollire con acido solforico al 25 %, prolungatamente, esso si trasforma

[1] Lehrbuch der organischen chemie — Mayer und Jacobson, I, Ed. 1893. p. 655.

in una sostanza di natura chetonica che fu analizzata sotto forma di ossima e di semicarbazone. La sua formula, in base alle analisi è la seguente:

$$C_{14}H_{16}O_4$$

Dall'ossima per idrolisi si rigenera facilmente il chetone che posto a reagire con idrossilammina rigenera l'identica ossima.

Questo chetone sospeso in acido solforico al 25 %, ghiacciato e trattato con soluzione di permanganato potassico al 3 % fredda. assieme a piccole quantità di un prodotto non analizzato e molto riducente, fornisce con buon rendimento, un acido isomero monocarbossilico della formula:

$$C_{14}H_{16}O_6$$

Questa sostanza è stabile all'acido nitrico e all'acido cromico, non reagisce con ioduro d'etile nè con anidride acetica, non ha ossigeno chetonico o aldeidico. La sua struttura può rappresentarsi:

$$C_{13}H_{15}O_2COOH$$

Ossidato però a b. m. con permanganato potassico in soluzione alcalina, dà origine ad un acido fusibile a 110° con decomposizione. il quale è identico a quello precedentemente ottenuto e per il quale si era assegnata la formula:

$$C_{13}H_{12}O_6$$

PARTE SPERIMENTALE.

Ossidazione della picrotina.

Gr. 50 di picrotina vennero sospesi in gr. 300 di acqua, resa alcalina con gr. 0,25 di potassa caustica, e poscia scaldando a b. m. vi si aggiunsero a piccole porzioni gr. 125 di permanganato potassico in soluzione al 2,5 %. In tal modo dopo circa 24 ore l'ossidante è quasi comoletamente ridotto, vi si aggiunge qualche goccia di alcool metilico si filtra ed il filtrato assieme alle acque di lavaggio si concentra, in corrente di anidride carbonica. fino al volume di circa mezzo litro. Dopo raffreddamento si acidifica nettamente con acido solforico diluito, raffreddando esternamente con

ghiaccio, e si lascia in riposo per parecchie ore. Così assieme alla maggior parte del solfato potassico si separa un po' di picrotina, la quale viene asportata completamente dal liquido acquoso per ripetute estrazioni con etere. Però contemporaneamente vengono estratti un po' di acidi grassi tra i quali predomina l'acetico, e piccole quantità di un acido sciropposo che non è stato possibile isolare. Il prodotto principale della reazione, cioè l'acido α-picrotinico, essendo quasi insolubile in etere viene estratto, dopo aver saturato il liquido con solfato ammonico, per mezzo dell'etere acetico. Evaporando il solvente si ha un prodotto quasi bianco che fonde già a 245° con decomposizione e che cristallizzato o dall'etere acetico o da poca acqua conserva lo stesso punto di fusione. L'acido a peso costante a 100° diede numeri concordanti con la formola $C_{15}H_{18}O_8$:

Gr. 0,2402 diedero CO_2 0,4792 e H_2O 0,1318.

Gr. 0,2254 » CO_2 0.4512 e H_2O 0,1226.

	Trovato			Calcolato
C	54,41	54,59	C	54,87
H	6.09	6,04	H	5.52

Quest'acido è monobasico:

Gr. 1,2165 di acido consumarono cc. 37 NaOH $N/_{10}$

Gr. 0,8596 » » » cc. 26 NaOH $N/_{10}$

Calcolato per un acido monobasico cc. 37 — cc. 26,2

» » » » bibasico cc. 74 — cc. 52,4

Sale di calcio. — Fu ottenuto neutralizzando la soluzione acquosa dell'acido con carbonato di calcio e portando il filtrato a secco prima a b. m. e poi nel vuoto su H_2SO_4. Ha aspetto amorfo facilmente polverizzabile è bianco e molto solubile in acqua. Secco a 100° fornì all'analisi i seguenti dati:

Gr. 0,5114 diedero gr. 0,0436 CaO.

Calcolato per $(C_{15}H_{17}O_8)_2$: Ca 5,76; trovato: Ca 6,05.

Etere etilico. — Fu preparato riscaldando a ricadere per circa un paio di ore la soluzione dell'acido in alcool assoluto con qualche goccia di acido solforico concentrato.

Eliminato per distillazione l'eccesso di alcool il residuo ripreso con poca acqua alcalina lascia separare l'etere che cristallizzato

dall'etere acetico fonde a 194°. A peso costante a 100° diede numeri concordanti con la formola: $C_{17}H_{24}O_{8}$.

Gr. 0.2456 CO_2 diedero 0,5170; H_2O 0,1468.

Calcolato: C 57.30; H 6.22; trovato: C 57,18; H 6.61.

Azione del calore sull'acido $C_{15}H_{18}O_8$.

Quest'acido alla sua temperatura di fusione si decompone fortemente dando origine ad un prodotto bruno sciropposo che per raffreddamento si solidifica. Ripreso con poca acqua calda una parte si scioglie facilmente, per raffreddamento si separa un prodotto quasi bianco ohe cristallizzato dall'acqua fonde con decomposizione a 230°. Il rendimento è scarsissimo.

L'analisi di esso diede numeri concordanti con la formula: $C_{13}H_{14}O_6$.

Gr. 0,2674 diedero CO_2 0.5702 e H_2O 0.1416.

Gr. 0,1900 » CO_2 0,4125 e H_2O 0,1004.

	Trovato			Calcolato
C	58,18	58,73	C	58,64
H	5,88	5,87	H	5,26

Azione dell'acido iodidrico e fosforo rosso sull'acido $C_{15}H_{18}O_8$.

Grammi 10 di acido, ben polverizzato, s'introducono in un pallone della capacità di circa mezzo litro e poscia vi si aggiungono gr. 65 di soluzione di acido iodidrico (densità 1,70) e gr. 4 di fosforo rosso, e si riscalda lievemente con refrigerante ascendente. Appena la reazione si inizia diviene tumultuosa e tale si mantiene per circa 10 minuti, trascorsi i quali quasi si arresta, ed occorre riscaldare per rimettere il liquido in ebullizione. Dopo circa 18 ore si sospende, si lascia raffreddare e vi si aggiunge dell'acqua, si separa in tal modo un prodotto bianco oleoso che viene estratto con etere. Separato il liquido acquoso l'etere viene decolorato con soluzione di anidride solforosa, poscia si lava con acqua, si filtra e si concentra. Rimane indietro una sostanza densa la quale è costituita da un acido e da un prodotto sciropposo che impedisce la solidificazione. La separazione fu effettuata in maniera semplicissima, la massa si dibatte con soluzione alcalina, l'acido passa in soluzione, mentre l'altro prodotto rimane indisciolto. Separato per

filtrazione il liquido alcalino acidificando con acido solforico diluito si separò l'acido che subito solidifica e che raccolto su filtro e lavato con acqua, dopo una ricr stallizzata dall'alcool acquoso si separa in cristalli duri bianchi che fondono senza decomposizione a 135°. Nelle acque madri alcooliche rimane un acido che anche dopo alcuni mesi resta sciropposo. Quest'acido è identico a quello ottenuto, da Oglialoro e Forte ([1]) riducendo la picrotina nella stessa guisa. ma questi autori impiegano una maggiore quantità di acido iodidrico. Dalle prove da me fatte, la riduzione eseguita impiegando le quantità di riducente da me adoperate, danno un rendimento un poco superiore ([2]).

L'acido è monobasico come si rileva dal suo sale d'argento, non reagisce con idrossilammina nè con fenilidrazina, non si eterifica con ioduro d'etile nè reagisce con isocianato di fenile, non riduce nemmeno a caldo il Fehling ed il nitrato d'argento ammoniacale. E' stabile all'acido cromico e bollito con acido nitrico diluito si riottiene inalterato. A peso costante nel vuoto su acido solforico all'analisi fornì numeri concordanti con la formula: $C_{15}H_{18}O_4$.

Gr. 0,2206 diedero CO_2 0,5536 e H_2O 0,1387.

Calcolato: C 68,70; H 6,87; trovato: C 68,44; H 6,98.

Sale d'argento. — Fu ottenuto versando soluzione di nitrato d'argento sulla soluzione dell'acido neutralizzata con ammoniaca. Si separa dapprima fioccoso, ma dopo qualche minuto si rapprende in aghetti. Secco su acido solforico fu analizzato:

Gr. 0.3243 di sale diedero gr. 0,0938 di Ag.

Calcolato per $C_{15}H_{17}O_4$: Ag 29,26; trovato Ag 28,92.

([1]) Gazz. chim. ital., Anno 1891, V. XXI, II, p. 235.

([2]) Assieme a questo acido $C_{15}H_{18}O_4$ si formano altri prodotti la cui separazione presenta delle difficoltà. Tuttavia son riuscito a separare un prodotto di natura chetonica che ho isolato ed analizzato sotto forma di ossima, la quale cristallizzata dall'alcool fonde a 210°. Le analisi condussero alla formula $C_{14}H_{16}O_2$:NOH e quindi pel chetone $C_{14}H_{16}O_3$.

Gr. 0,2264 di sostanza diedero CO_2 0,5646 e H_2O 0,1444. Gr. 0,1774 di sostanza diedero cc. 8,9 di azoto alla temperatura di 26° ed alla pressione di 478 mm (corretta).

Calcolato: C 68,1; H 6,88; N 5,66; trovato: C 68,01; H 7,08; N 5,52.

L'ossima si idrolizza facilmente rigenerando il chetone.

Su questo prodotto e sull'origine della sua formazione ritornerò fra breve in una prossima nota.

Ossidazione dell'acido $C_{15}H_{18}O_4$.

Quest'acido stabilissimo al Fehling, all'acido cromico ed all'acido nitrico diluito a caldo, mostrasi anche stabile al permanganato potassico in soluzione alcalina. operando a freddo: se però si riscalda a b. m. allora esso si ossida, dando origine ad una serie di acidi a secondo la quantità di ossidante che s'impiega.

Così se per ogni grammo di acido sciolto in 10 cc. di soluzione di soda caustica al 10 %. si impiegano gr. 1,3 di permanganato in soluzione al 3 % (3 atomi di ossigeno in lieve eccesso) con rendimento quasi quantitativo acidificando il liquido alcalino dopo aver separato il biossido di manganese. si ottiene un acido bibasico che ha la formula $C_{15}H_{16}O_6$ e che si separa perchè poco solubile a freddo.

Cristallizzato dall'acqua si ha in aghi bianchi splendenti che fondono inalterati a 188° e che contengono mezza molecola di acqua. Quest'acido è dotato d'una grande stabilità di fronte ai mezzi ossidanti acidi, così si può evaporare a secchezza in presenza di acido nitrico fumante per riottenerlo inalterato, bollito con acido cromico in presenza di acido solforico al 50 % dopo 36 ore si ricupera quasi completamente, non reagisce con idrossilammina e fenilidrazina, nemmeno con anidride acetica. Messo a peso costante a 100° fornì all'analisi numeri concordanti colla formula suddetta.

Gr. 0,1796 diedero CO_2 0,4058 e H 0.0968.

Gr. 0,2220 diedero CO_2 0,4989 e H 0,1154.

	Trovato		Calcolato
C	61,56	61,30	C 61,64
H	5.93	5,73	H 5,67

Di quest'acido ne determinai anche il peso molecolare e la basicità.

Gr. 0,1077 di acido abbassarono di 0,09° il punto di congelamento di gr. 16,67 di acido acetico glaciale.

Calcolato per $C_{15}H_{16}O_6$: 292; P. M. trovato: 280.

Gr. 0,0786 di acido furono neutralizzati da cc. 5,5 NaOH N%.

Calcolato per un acido monobasico cc. 2,75

» » » » bibasico cc. 5,5

E' inattivo alla luce polarizzata.

Acidi $C_{13}H_{12}O_6$ e $C_{13}H_{12}O_7$.

Aumentando la quantità di ossidante e precisamente impiegando per un grammo di acido proveniente dalla riduzione, gr. 4 di permanganato, (9 atomi di ossigeno per ogni molecola di acido) allora acidificando il liquido alcalino, dopo averlo separato per filtrazione dal biossido di manganese, e ridotto a piccolo volume per evaporazione, si ottiene un poco dell'acido bibasico sudetto, e dalle acque madri saturate con solfato ammonico, per agitazione con etere vengono estratti altri due acidi che rimangono allo stato sciropposo per molti giorni dopo evaporazione del solvente.

La loro separazione fu effettuata approfittando del diverso comportamento che essi mostrano verso l'etere solforico anidro.

Un acido passa facilmente in soluzione e da questa dopo aver eliminato la maggior parte del solvente, il residuo lasciato all'aria, lentamente cristallizza in laminette romboedriche bianche che fondono verso 110°. Vennero depurati seccandoli su lastra porosa e lavandoli con qualche goccia di acqua distillata.

L'altro acido che si ottiene in maggiore quantità, rimane indietro nel trattamento con etere. Fonde con decomposizione verso 175°. I rendimenti in questi acidi in ispecie per il primo sono molto esigui e perciò vennero analizzati sotto forma di sali d'argento.

A tale scopo la soluzione acquosa dall'acido resa neutra con ammoniaca si tratta con soluzione di nitrato d'argento; così si ottengono i sali di argento che dapprima si separano fioccosi, ma dopo pochi minuti assumono forma cristallina. Non fu possibile cristallizzarli perchè molto poco solubili in acqua bollente. Del resto specialmente per il sale d'argento dell'acido fusibile a 175° la purificazione non è necessaria giacchè mescolando le due soluzioni cioè, del sale ammonico dell'acido e del nitrato d'argento, un pò calde, la separazione del sale avviene lentamente, e si ottiene in bellissimi aghetti puri.

Questi sali secchi su acido solforico diedero i seguenti numeri:

Acido fusibile a 110°.

Gr. 0,1620 diedero CO_2 0,1916; H_2O 0,0336.

Gr. 0,1452 diedero Ag 0,0647.

Calcolato per $C_{13}H_{10}O_6Ag_2$; C 32,63; H 2.09; Ag 45,19.
Trovato: C 32,25; H 2.30; Ag 44.55.

Acido fusibile a 175° con decomposizione

Gr. 0.2102 diedero CO_2 0,2458; H_2O 0,0382.

Gr. 0,2434 diedero gr. 0,1016 di Ag.

Calcolato per $C_{13}H_{10}O_7Ag_2$: C 31,58; H 2.02; 43,72.
Trovato: C 31,89; H 2,02; 43.87.

Il sale di questo ultimo acido allorquando si scalda cautamente fornisce una sostanza bianca che sublima. La piccola quantità del prodotto non mi ha permesso di analizzarlo ma solamente ho potuto vedere che fonde verso 260°.

Azione dell'acido solforico diluito e caldo sull'acido α-picrotinico $C_{15}H_{18}O_8$.

Quest'acido come già dissi, si mostra resistentissimo al permanganato potassico, in soluzione alcalina, mentre invece viene attaccato profondamente dall'acido cromico. La spiegazione di tale comportamento sta nel fatto che l'acido sudetto, bollito con acido solforico diluito si trasforma in un prodotto di natura chetonica, che analizzato sotto forma di derivato ossimico ha la formula $C_{14}H_{16}O_4$. Il modo di prepararlo consiste nel bollire prolungatamente l'acido picrotinico in soluzione di acido solforico al 25 %, (per gr. 10 di acido gr. 50 di acido solforico diluito).

Il liquido dopo circa due ore diviene torbido, e per raffreddamento si separa un olio denso, lievemente colorato in giallognolo, il quale anche fortemente raffreddato non solidifica. Separato per decantazione il liquido acido posto nuovamente a ricadere. fornisce altro prodotto e così insistendo per molto tempo si effettua la trasformazione. Fu analizzato trasformandolo nell'ossima corrispondente giacchè esso, in soluzione acquosa alcoolica reagisce prontamente con la soluzione di cloridrato d'idrossilammina, resa neutra con carbonato sodico, si ha così un prodotto bianco che cristallizzato dall'alcool un paio di volte fonde con decomposizione a 208°-209°. L'ossima per breve riscaldamento, con acido solforico diluito ridà il chetone.

All'analisi il prodotto a peso costante su H_2SO_4 nel vuoto diede numeri concordanti colla formula $C_{14}H_{16}O_3:NOH$.

Gr. 0,2794 diedero CO_2 0,6570 e H_2O 0,1760.

Gr. 0.2018 diedero CO_2 0,4724 e H_2O 0,1278.

Gr. 0.2146 cc. N. 10, 1 temp. 25° pressione 748 mm. (corretta).

Gr. 0,1566 cc. N. 7, 2 temp. 24° pressione 748 mm. (corretta).

	Trovato			Calcolato
C	64,15	63,83	C	63,87
H	6,99	7,03	H	6.46
N	5,13	5,20	N	5.32

Semicarbazone. — Del chetone proveniente dall'idrolisi dell'ossima ne preparai anche il semicarbazone, impiegando nella quantità calcolata acetato di semicarbazide in soluzione acquosa alcoolica. Il prodotto purificato per cristallizzazione dall'alcool fonde con decomposizione a 226°. L'analisi del prodotto a peso costante su acido solforico, diede numeri concordanti con la formula $C_{14}H_{16}O_3 : N . NHCONH_2$.

Gr. 0,1718 diedero CO_2 0,3724; H_2 0,1068.

Gr. 0,0924 cc. 11.3 di N temp. 26° pressione 746 mm. (corretta).

Calcolato: C 59,01; H 6,30; N 13,77.

Trovato: C 59,11; H 6,90; N 13,70.

Il chetone con iodio e potassa non dà iodoformio.

Bollito con perossido di piombo non dà anidride carbonica.

Bollito con acido nitrico diluito non dà acido ossalico.

Riduce a caldo il Fehling ed il nitrato d'argento ammoniacale.

Riduce subito il permanganato potassico in soluzione alcalina, e per trattamento con permanganato in soluzione acida, dà con buon rendimento un isomero di natura acida quasi insolubile a freddo nell'acqua e che fonde inalterato a 165°.

Gr. 6 di chetone furono emulsionate per forte agitazione con grammi cento di acido solforico al 25 °/₀ raffreddato con ghiaccio, e poscia vi si aggiunsero a piccole porzioni, agitando sempre vivacemente gr. 300 di soluzione fredda di permanganato al 3 °/₀. Quando l'ossidazione è completa si estrae con etere tutta la massa e per evaporazione del solvente rimane indietro un prodotto bianco solido che cristallizzato dall'acqua bollente si ha in aghi setacei che fondono a 165°. Non riduce il liquore di Fehling e dà effervescenza coi carbonati. Nelle acque madri, provenienti dalla cristallizzazione dell'acido, colorate lievemente in giallo si nota la

presenza di una sostanza. molto riducente che però non ho potuto isolare.

L'acido ottenuto, messo a peso costante a 100°, fornì numeri concordanti colla formula $C_{14}H_{16}O_4$

Gr. 0,1818 diedero CO_2 0,4521 ed H_2O 0,1082

Calcolato: C 67,74; H 6,45; trovato: C 67,68; H 6,55

Con tale formula sta in accordo anche la determinazione del peso molecolare.

Gr. 0,3179 di sostanza abbassarono di 0,33° il punto di congelamento di gr. 15,31 di acido acetico glaciale

Calcolato per $C_{14}H_{16}O_4$: 248; P. M. trovato: 245.

E' un acido monobasico ed è inattivo alla luce polarizzata.

Gr. 0,3951 di acido furono neutralizz. da cc. 15.8 di KON $N/_{10}$.

Calcolato per un acido monobasico cc. 15,93

» » » bibasico cc. 31.86

Ossidazione dell'acido sudetto.

Quest'acido è stabilissimo all'acido cromico: però esso viene ossidato dal permanganato potassico in soluzione alcalina, riscaldando a b. m. per parecchie ore. Per grammo uno di acido ho impiegato 10 cc. di soluzione di soda al 10 % e poi gr. 3 di permanganato potassico sciolto in 100 cc. di acqua (6 atomi di ossigeno in lieve eccesso per ogni molecola di acido).

Dopo circa 10 ore di riscaldamento si decolora l'eccesso di permanganato con qualche goccia di alcool metilico si filtra e si concentra a circa 20 cm³. Acidificando si separa lentamente una piccola quantità di un acido ben cristallizzato che fonde con decomposizione a 205°. Estraendo poscia le acque madri con etere, dopo averle saturate con solfato ammonico, si ha un acido sciropposo che dopo qualche giorno solidifica. Steso su lastra porosa e lavato con qualche goccia di acqua fonde verso 110°. I caratteri esterni fan vedere che esso è identico all'acido ottenuto per altra via e per il quale fu stabilita la formula $C_{13}H_{12}O_6$ in base all'analisi del suo sale d'argento, per tal ragione sebbene in piccola quantità ne preparai anche in questo caso il sale di argento che all'analisi mi fornì numeri concordanti con la formula sudetta.

Gr. 0,1237 di sale diedero gr. 0,0565 di Ag.

Calcolato per $C_{13}H_{10}O_6Ag$: 45,19; trovato: Ag % 45,67.

Continuerò lo studio di questi acidi nella speranza di chiarire la loro struttura.

Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Palermo, Settembre 1909.

Sui principi dell'Atractylis gummifera (masticogna).

Nota di F. ANGELICO.

In una nota da me pubblicata tre anni or sono ([1]). io esposi alcune ricerche iniziate sull'*Atractylis gummifera*, le quali fino ad oggi sono rimaste molto limitate, giacchè le varie sostanze in essa contenute, offrono una grande difficoltà nella estrazione e nella separazione. specialmente quando si pensi ai mezzi limitati di cui si può disporre in un laboratorio.

Ad ogni modo esse valsero. in base a numerose analisi, a stabilire con sicurezza la sua composizione centesimale, a confermare l'esattezza delle ricerche eseguite dal Le Franc. ed infine a caratterizzare sotto forma di nitrosito il caucciù, ([2]) utilizzando gli interessanti metodi dello Harries nello studio di questo corpo, del quale oggi, alla fine di questa nota potrò dare alcuni risultati ottenuti dalla lavorazione di esso. e che debbo alla cortesia dell'Illustre Prof. Borzì.

Ma, naturalmente, l'interesse principale che per me presentava questa pianta, riguardava lo studio del principio velenoso, sia dal punto di vista tossicologico. che dal lato della sua costituzione.

Per tale ragione, due anni or sono, assieme al Dottor Pitini ([3]) ne intrapresi la ricerca tossicologica. mettendo a profitto una reazione trovata dal Le Franc, e che consiste nel trattare il veleno con acido solforico concentrato.

In tal modo esso svolge odore di acido valerianico, ed assume una colorazione violetta.

([1]) Gazz. chim. ital., vol. 36, p. II, p. 636.
([2]) Gazz. chim. ital., vol. 36, p. II, p. 638.
([3]) Gazz. chim. ital., vol. 37, p. I, p. 446.

Questa colorazione, secondo il Le Frane, è passeggera, giacchè dopo qualche ora la massa prende una tinta biancastra opalina: se poi si eleva la temperatura, anche per poco, o si aggiunge grande eccesso di acido solforico, si carbonizza [1].

Solo in seguito, nel voi. 76 dei *Comptes Rendus*, p. 439, parlando dell'atrattilina, prodotto di scissione con alcali, dice che l'acido solforico concentrato la discioglie, colorandosi in giallo d'oro, colorazione che, sotto l'influenza di una leggera elevazione di temperatura vira al rosso porpora, e dopo, al bleu-violaceo. Questa reazione, aggiunge, è caratteristica per gli atrattilati e per i β atrattilati.

Invece io ho trovato che la colorazione è stabile, e che riscaldando con acido solforico, dapprima si ha un liquido rosso bruno, che lasciato per pochi minuti all'aria, si colora rapidamente in violetto, tanto da scambiare il liquido per soluzione di permanganato potassico, e tale colorazione si conserva intatta per molte ore, senza un lieve accenno a cambiamento di colore.

I risultati di queste esperienze ci dimostrarono che mercè l'aiuto di questa reazione si può sempre constatare la presenza del veleno nel vomito e nel contenuto gastrico intestinale, mentre si ha risultato negativo facendo le ricerche sui singoli organi.

Or, com'è noto dalle esperienze del Le Frane, questa sostanza si scinde facilmente, per lieve riscaldamento con gli acidi diluiti, dando origine ad acido solforico, acido valerianico, una sostanza zuccherina. ed un prodotto di natura acida, che il sudetto autore chiama resina; ed io avendo a disposizione alcuni grammi di principio attivo, tanto per riprenderne lo studio. ho voluto anzitutto stabilire a quale dei due corrisponde l'acido valerianico, che si libera in questa scissione. come pure di identificare la sostanza zuccherina che si ricava.

Durante queste ricerche ho avuto occasione di trovare altre due reazioni, delle quali una, a secondo il modo di operare, presenta un comportamento diverso, tanto da sembrare come se fossero due reazioni.

In seguito a queste ricerche ho potuto stabilire che nella scissione si forma un esoso, che ho caratterizzato sotto forma di osa-

[1] Journal de Pharmacie et de Chemie, 1869. S. IV, t. 9, p. 85.

zone ([1]), e che l'acido valerianico è il normale, giacchè esso bolle a 185-186°. Della materia resinosa non è stato possibile occuparmene, giacchè aspetto di potere intraprendere lo studio appena avrò a disposizione una discreta quantità di principio attivo, che attualmente ho in corso di preparazione.

Scissione del veleno.

Grammi 10 di principio attivo furono sospesi in gr. 100 di acido solforico, in soluzione doppio-normale, e poscia la massa fu posta a b. m. bollente; dopo circa venti minuti il liquido si intorbidò e si avvertì forte odore di acido valerianico, mentre al fondo della bevuta si separò una sostanza colorata lievemente in giallo, di consistenza sciropposa, che per raffreddamento si rapprese in massa amorfa. Il liquido fu separato per decantazione, e posto in ghiaccio: in tal modo si separò altra piccola porzione di prodotto. Decantato nuovamente, il liquido, venne dibattuto ripetute volte con etere, lavato e distillato, in modo da asportare la maggior parte dell'acido valerianico, e lo stesso trattamento fu fatto per il prodotto già separato, essendo esso insolubile in detto solvente.

Così avevo un liquido etereo, che conteneva la maggior parte dell'acido valerianico, un residuo solido, che fu messo da parte, ed un liquido acquoso acido, riducente, nel quale dovevo caratterizzare l'idrato di carbonio.

Acido valerianico. — Il liquido etereo fu distillato lentamente: il residuo, che odorava nettamente di acido valerianico, fu reso lievemente alcalino con soda, ed evaporato quasi a secchezza. Poscia venne acidificato, saturato con solfato ammonico, ed estratto nuovamente con etere, il quale, dopo averlo seccato con solfato di soda anidro, fu distillato frazionatamente.

Dopo avere scacciato il solvente, passarono poche gocce di acido valerianico bollente a 185-186°, punto d'ebollizione dell'acido normale.

Idrato di carbonio. — Al liquido, acquoso acido si aggiunse acqua di barite, fino a reazione neutra e fu scaldato a b. m.; in

([1]) Come dissi nella mia prima nota, per ebollizione del principio attivo con HCl D. 1,10 si formano piccole quantità di furfurolo, ciò mi fece sospettare l'esistenza d'un pentosio, però in seguito porrò in rilievo l'origine del composto furfuranico.

tal modo si separò il solfato di bario. che dopo riposo venne filtrato.

Il liquido, di color rossastro, fu quindi evaporato nel vuoto a piccolo volume ed il residuo si pose nel vuoto su acido solforico, fino a che assunse consistenza sciropposa.

Allo scopo di separare l'idrato di carbonio da piccole quantità di sali che ancora vi erano, trattai. nella stessa capsulina, con qualche pezzettino di ghiaccio e filtrai; poscia evaporai il filtrato mantenendolo nuovamente nel vuoto su acido solforico.

Si ottenne così uno sciroppo, lievemente colorato in rossastro, fortemente riducente a caldo.

Una porzione di esso fu sciolta in poca acqua, ed acidificata con acido acetico; poscia vi aggiunsi un eccesso di soluzione di acetato di fenilidrazina e riscaldai a b. m. Dopo circa un'ora, per sfregamento delle pareti del tubo, cominciò a separarsi l'osazone cristallizzato. Il prodotto, raccolto e lavato abbondantemente, dopo cristallizzazione dell'alcool, si ebbe in aghetti gialli, che fondono a 204-205°. Si tratta quindi del β-*glucosazone*. Le analisi diedero numeri concordanti con la formola:

$$C_6H_{10}O_4(N.NHC_6H_5)_2.$$

Gr. 0.0970 di sostanza diedero cc. 13,05 di azoto alla temperatura di 22° ed alla pressione di 749 mm. (corretta).

Calcolato N. °/₀ 15,64; trovato N °/₀ 15,87.

Nuove reazioni.

Il veleno dell'Atractylis gummifera, oltre che colla reazione del Le Franc, può ricercarsi anche con altre da me scoperte, molto più sensibili e più pronte.

1). Il reattivo consiste in acido solforico concentrato, contenente qualche goccia di soluzione di formaldeide. e poi acqua.

Se ad un cristallino di sostanza si aggiungono alcune gocce di reattivo, si nota da principio odore di acido valerianico, e la massa si colora semplicemente in giallo. Se ora si aggiunge una goccia di acqua, in modo che il contatto dei due liquidi avvenga lentamente. non appena essi si incontrano, a forma di raggio e solo nel punto in cui si pratica la reazione, appare immediatamente una bellissima colorazione azzurra intensa; per nuova aggiunta di

acqua tutta la massa piglia lo stesso colore, e diluendo con parecchi centimetri cubi di acqua si ha un liquido limpido, colorato in azzurro, che si mantiene inalterato per diversi giorni. Per trattamento con alcali la colorazione scompare, per ricomparire per forte acidificazione.

La soluzione, osservata allo spettroscopio dà un indebolimento uniforme nella regione più rifrangibile, e non si può notare la esistenza di una vera banda di assorbimento.

La reazione può praticarsi anche in altro modo, cioè aggiungendo solo acido solforico, e poscia qualche goccia di soluzione di formaldeide, ma è sempre da preferirsi la prima maniera, perchè riesce più caratteristica.

Se però la reazione si conduce in altro modo, allora il veleno della masticogna può riuscire *un reattivo squisito per la formaldeide.*

Una traccia di sostanza si tratta con alcune goccie di acido solforico concentrato, e poscia vi si aggiungono una o due gocce di acqua, che contiene piccolissime quantità di formaldeide. Allora, nei punti di contatto, dopo qualche secondo, appare una bella colorazione variopinta, in zone distinguibili, violetto lilla, azzurro sbiadito e rosso, che va sempre più rinforzando. A parità di condizioni, aggiungendo solo acqua, si ha semplicemente colorazione giallognola e solo dopo circa mezz'ora compare una debole colorazione violetta.

Come già dissi, questa reazione può utilizzarsi per rintracciare piccolissime quantità di formaldeide; basti il dire che io ed altri abbiamo potuto notare la presenza della formaldeide in un litro d'acqua che conteneva solamente tre gocce di soluzione di formalina del commercio (40 °/$_0$)! A tale diluizione altri metodi falliscono.

In proposito accennerò alla speranza di potere utilizzare questa reazione per ricercare la formaldeide nelle piante.

Contemporaneamente furono istituite delle prove con alcune aldeidi grasse (etilica, propilica, valerianica. enantica, glicerica, e poi il glucosio) ma si ebbero reazioni negative: solamente nel caso delle ultime due si ebbe un accenno di colorazione rosea.

Il reattivo (acido solforico e formaldeide), com'è noto, si presta anche per la ricerca della codeina e della morfina, però, oltre al fatto che il veleno dell' *Atractylis* nelle ricerche tossicologiche

si cerca su porzione dell' estratto alcoolico, dopo averlo alquanto depurato, la colorazione dei detti alcaloidi è solamente stabile in assenza di acqua e la ricerca si pratica sul residuo dell'estratto etereo. alcalino per soda caustica (codeina), o per ammoniaca (morfina).

2) Oltre a questa reazione, mi è stato possibile trovarne un'altra, non inferiore per sensibilità e per bellezza.

Io ho trovato che alcune aldeidi aromatiche, che avevo a mia disposizione, e che contengono nella loro molecola un ossidrile libero o eterificato quando in soluzione acquosa vengono aggiunte alla soluzione solforica del principio attivo, danno origine ad una splendida colorazione rosso-fucsina, che, variando la concentrazione, può assumere colorazione rosso-cocciniglia, o rossa con tendenza un po' al violetto, a parità di condizioni l'aldeide benzoica non dà altro che colorazione giallo sporca.

Diluendo con acqua si hanno delle soluzioni colorate; per aggiunta di alcali la colorazione sparisce, per ricomparire acidificando.

Ho provato il piperonalio, la vanillina, l' acido opianico, l' aldeide p.ossibenzoica, le sole che avevo a mia disposizione, e tutte danno nettamente la reazione e lo stesso comportamento.

Però, oltre a queste, operando nelle stesse condizioni, ho osservato che la danno, il furfurolo, l' aldeide cinnamica, l' aldeide salicilica, ma le colorazioni di queste ultime due non sono stabili alla diluizione con acqua.

Non è improbabile che la reazione opportunamente applicata, possa riuscire utile nella ricerca delle ossi-aldeidi aromatiche, giacchè quelle provate, anche in miscuglio con altre sostanze, danno sempre, ed in maniera sicura, la reazione.

La soluzione colorata ottenuta con l'aldeide p.ossibenzoica fu sottoposta all'esame spettroscopico: con soluzioni debolissime si osserva solo indebolimento di tutto lo spettro.

Con soluzione più concentrata si osserva una banda nel verde nettamente definita: la posizione dell'asse corrisponde alla lunghezza d'onda 5270 U. A.

E' degno di nota che, mentre la reazione del Le Frane e quella della formaldeide si ottengono soltanto sul principio attivo che non ha subito processo di idrolisi, quest'ultima reazione si osserva an-

che nettamente nel prodotto di scissione ottenuto dal trattemento del veleno con acido solforico diluito.

Queste due reazioni assieme a quella del Le Frane, fan vedere che nella scissione della molecola del glicoside deve necessariamente formarsi una sostanza di natura feaolica che è precisamente quella che dà origine alle reazioni colorate o in presenza dell' idrato di carbonio o della formaldeide o dell'ossialdeide aromatica o del furfurolo.

E quindi io ero nel vero, affermando nella mia prima nota, che la reazione colorata che si ottiene nel trattamento del veleno con acido solforico era da considerarsi del tipo delle reazioni di Molisch (fenolo ed idrato di carbonio in presenza di acido solforico) e ad avvalorare sempre più questa mia supposizione, sta il fatto che. se si tratta un poco di prodotto di scissione, completamente liberato dall'idrato di carbonio, con acido solforico concentrato non si osserva altro che una debole colorazione giallognola mentre invece aggiungendovi una traccia di glucosio o di levulosio prende subito origine la colorazione violetta. Ciò spiega anche perchè nella ricerca tossicologica il veleno si riscontra solamente, dove esso non ha subito processi di demolizione, (contenuto gastro-intestinale, feci e vomito) giacchè solo in tal caso si hanno presenti il fenolo e l'idrato di carbonio e non è improbabile, se il principio attivo non ha subìto delle profonde modificazioni che esso possa riscontrarsi anche nell'estratto alcolico degli organi aggiungendo al residuo dell'evaporazione di questo estratto, piccole quantità di glucosio, tanto più che si può prendere a sussidio la reazione con le ossialdeidi aromatiche.

Un esame superficiale indurrebbe a credere che le due reazioni cromatiche (acido solforico e principio attivo (Le Franc) e l'altra (veleno, acido solforico e furfurolo) fossero identiche. Ambedue appartengono al tipo delle reazioni di Molisch, ma nel caso in ispecie sono differenti, infatti la prima nettamente violetta è dovuta alla trasformazione dell'idrato di carbonio in metilossifurfurolo [1], mentre la seconda, rosso fucsina al furfurolo che reagisce

[1] Il metilossifurfurolo essendo un po' volatile molto probabilmente dava la reazione del furfurolo, che io riscontrai distillando il principio attivo con acido cloridrico.

subito col prodotto di natura fenolica. prima ancora che si fosse effettuata la trasformazione dell'esoso nell'aldeide metilossifurfuranica.

La formazione di questo prodotto si effettua, in presenza di acidi con la massima facilità, basti il ricordare che il Kiermayer [1] lo ha ottenuto scaldando sotto la pressione di tre atmosfere, una soluzione acquosa al 30 $^0/_0$ di saccarosio contenente il 0,3 $^0/_0$ di acido ossalico.

Ne segue quindi che le reazioni tra fenoli ed idrati di carbonio (esosi) (Molisch) son dovute non al furfurolo. ma al metilossifurfurolo ed in questa categoria rientrano anche la reazione di Pettenkofer (cioè degli acidi biliari) di Boos (per l'acido cloridrico del succo gastrico). come recentemente hanno dimostrato Ville e Derrien [2] basando le loro ricerche su osservazioni degli spettri di assorbimento delle materie coloranti che si formano.

È da sperare che col sussidio di queste tre reazioni. nelle ricerche tossicologiche, potrà anche ricercarsi il veleno dell' Atractylis gummifera e ciò è interessante quando si pensi, scorrendo la letteratura di questa pianta. ai numerosi casi di avvelenamento, accidentali o forse anche dolosi avvenuti e rimasti impuniti per mancanza di metodi di ricerca.

Prima di chiudere questa nota. sento vivissimo il dovere di ringraziare l'illustre Prof. Guareschi, che gentilmente mise a mia disposizione i volumi IX e X. serie IV, anno 1869 del *Journal de Pharmacie et de Chemie*, e che non m' era stato possibile avere prima; ciò mi permise di rendermi esatto conto delle complete ricerche fatte da Le Frane, giacchè la letteratura da me raccolta nella prima memoria era limitata soltanto ai riassunti che si trovano nel giornale di Erdmann (*Journal für praktische chemie*, anno 1869, N. 107) e nel trattato « *Die Glykoside* » del D.r I. I. L. van Riin, ed alle due memorie dei *Comptes Rendus* N. 67, e 76.

(1) Chem. Ztg [19], 1004.
(2) Bulletin soc. chim. Paris [4], Tomo V-VI, num. 16-17. p. 896.

Laboratorio di Chimica Farmaceutica. R. Università di Palermo, ottobre 1909.

Esame della gomma dell' Atractylis gummifera, eseguito dal D.r Eduard Marckwald in Berlino nel « *Chemisches Laboratorium*

für Handel und Industrie». . . . .

. . . .

	%
Perdita per asciugazione a 100°	4,24
Sostanze meccaniche-organiche	1,40
Sostanze albuminoidi	4,07
Sostanze inorganiche	2,31
Resine	51,52
Caoutchouc	36,16

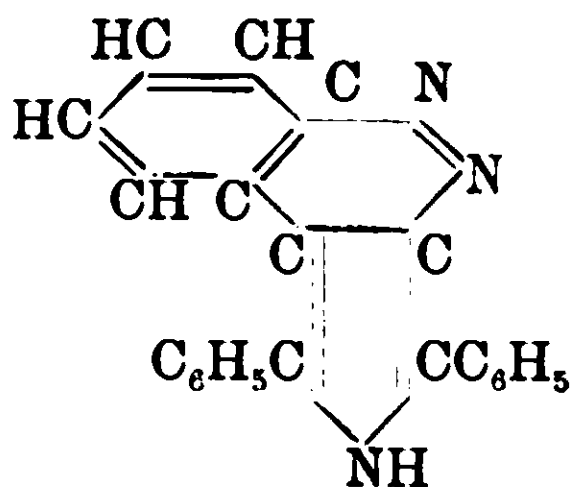
Per questo il Dottor Marckwald prevede per l' *Atractylis* un lieto avvenire industriale, come pianta a caoutchouc, trattandosi di specie da noi indigena ed abbondante. Dice che sarà facile trovar modo di ottenere un prodotto più puro e genuino, da lanciare sui mercati.

(Dal *Bollettino del R. Orto Botanico di Palermo*. anno I. fasc. 3-4, dicembre 1906, p. 136).

Sui diazopirroli.

Nota di F. ANGELICO e C. LABISI.

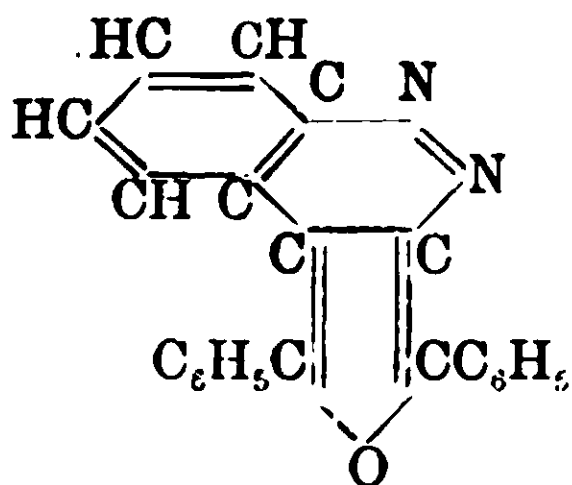
In una nota precedente [1] studiando l'azione dell'acido solforico diluito a caldo sul diazotrifenilpirrolo, abbiamo posto in rilievo che in questo trattamento, in seguito ad una reazione fra il gruppo diazoico ed un doppio legame del residuo fenilico posto in β si arriva ad un isomero al quale fu assegnata la struttura:

```
      HC   CH
     /==\    C   N
  HC        \----\\
     \\     //     N
      CH  C        /
           C------C
           |      |
      C6H5C       CC6H5
           \     /
             NH
```

Questo prodotto per azione dell'acido nitrico fornisce un dichetone dal quale per riduzione con zinco ed acido acetico si ot-

[1] Gazz. chim. ital., V. 39, II, p. 134.

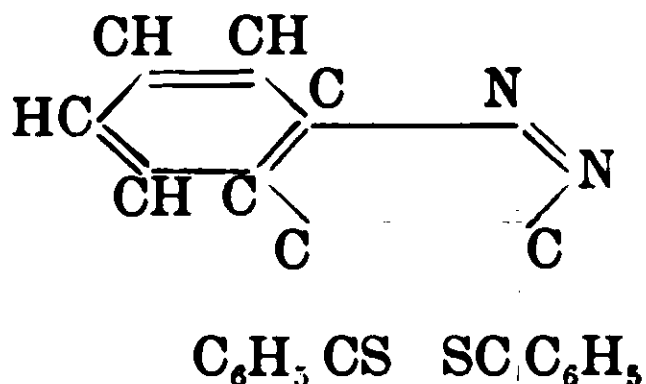
tiene un composto per il quale fu stabilita un'analoga costituzione sostituendo all'imminogruppo un ossigeno. In tal modo venne considerato come il furano corrispondente al pirrolo. L'esattezza di tale interpretazione però mancava della base sperimentale, giacchè se vera, doveva naturalmente ottenersi il passaggio inverso cioè dal prodotto supposto furanico, a quello pirrolico. Si presentavano due vie: o riscaldare la sostanza in tubo chiuso con ammoniaca alcoolica oppure con acetato ammonico.

L'esperienza ha corrisposto pienamente, giacchè tanto nell'uno che nell'altro caso il passaggio si ha netto e quindi anche la struttura del corpo proveniente dalla riduzione del dichetone è esatta.

```
     HC   CH
HC<  ═══  >C    N
                 \\N
  CH  C<        /
        C ──── C
        ‖      ‖
 C6H5C           CC6H5
        \      /
           O
```

Il dichetone oltre a questa trasformazione ne può subire un'altra.

Se si riscalda a 100° con soluzione alcoolica di solfuro ammonico, si formano due prodotti, dei quali uno, perchè poco solubile, si separa in gran parte per raffreddamento. E' giallo, fonde a 206°-207° con lieve decomposizione, e con acido solforico concentrato dà soluzioni prima rosse che poi mutano al verde. Naturalmente la reazione può andare in diversi modi, ma le analisi ci hanno dimostrato che esso molto probabilmente proviene dal dichetone in cui al posto dei due ossigeni chetonici sono andati due atomi di zolfo.

```
     CH   CH
HC<  ═══  >C ──────── N
                       \\N
  CH  C<              /
        C            C

   C6H5CS    SCC6H5
```

La piccola quantità di sostanza non ci ha permesso di studiarne i prodotti di riduzione; solo accenneremo al fatto che sciolto in acido acetico e trattato con polvere di zinco si ha una soluzione

nettamente colorata in verde, dalla quale, per aggiunta di acqua si separa una polvere anch'essa di color verde. La deficienza del materiale di ricerca non ci ha permesso di analizzarla, però il fatto che essa sublima e che con acido solforico dà soluzioni colorate in verde cupo, ci induce a supporre che probabilmente questo corpo possa derivare dalla eliminazione di un atomo di solfo, mentre l'altra concorre alla formazione d'un nucleo tiofenico. Naturalmente occorreranno ulteriori ricerche per poter con sicurezza stabilirne la struttura.

Assieme al prodotto giallo, nella reazione del dichetone con solfuro ammonico, per concentrazione dell'alcool si ottiene un corpo che fonde esattamente a 19[illegible] - 197° che però non fu analizzato.

Contemporaneamente a queste ricerche abbiamo studiato qualche sale del diazofenilpirrolo e precisamente il solfato, il picrato, il nitrato. Con acido cromico probabilmente il prodotto subisce profonde alterazioni giacchè si ha un corpo molle, pastoso, che non indurisce anche dopo molti giorni e che odora debolmente di aldeide benzoica.

Nell'azione dell'acido nitrico, assieme al sale che costituisce la parte predominante della reazione, si ha una piccolissima porzione d'una sostanza colorata intensamente in giallo che fonde esattamente a 183°; è insolubile negli alcali; però non fu possibile studiarla dato il piccolo rendimento ottenuto. Oltre queste ricerche abbiamo intrapreso lo studio del comportamento dei diazopirroli verso il reattivo di Grignard. Queste esperienze, appena iniziate, ci hanno fornito dal diazotrifenilpirrolo un bellissimo prodotto intensamente colorato in giallo e che fonde a 120°. Un'analisi ci ha dimostrato che per ogni molecola di diazocorpo reagisce una molecola di reattivo e non è improbabile che la reazione avvenga nell'azoto amminico che da trivalente passa a pentavalente, ma una ricerca più dettagliata sarà fatta non appena potremo disporre di tempo e materiale.

PARTE SPERIMENTALE

Azione dell'ammoniaca sul composto furanico.

Gr. 1 di prodotto furanico venne riscaldato alla temperatura di 180° per 3 ore in tubo chiuso con cc. 20 di ammoniaca alcoolica satura a freddo; dopo raffreddamento nell'interno del tubo si

osservavano delle laminette colorate intensamente in rosso. La massa fu trattata direttamente con soluzione di potassa alcooliea allo scopo di sciogliere il corrispondente composto pirrolico che doveva formarsi nella reazione. Infatti l'alcool si colorò in violetto e rimase indietro parte del prodotto che non aveva reagito. Separato il liquido per filtrazione, dopo aver diluito con acqua. si sottopose all'anidride carbonica e iu tal modo si separò un prodotto di color rosso cinabro avente all'aspetto tutti i caratteri del prodotto cercato. Raccolto su filtro e lavato prima con acqua e poi con alcool caldo, dopo averlo seccato nel vuoto, su acido solforico, all'analisi fornì numeri concordanti con la formula $C_{22}H_{15}N_3$.

Gr. 0.1734 di sostanza fornirono gr. 0,0860 di H_2O e gr 0,5256 di CO_2.

Calcolato: C 82,52; H 5.50; trovato: C 82,72; H 5,50.

Eguale trasformazione fu effettuata ponendo a ricadere la soluzione di gr. 0,40 di composto furanico in acido acetico con poco acetato ammonico. Diluendo con acqua il precipitato ottenuto fu depurato con potassa alcoolica come nel caso precedente. E sic come non era possibile farne un'analisi, data la piccola quantità venne trasformato nell'etere etilico corrispondente, sciogliendo il prodotto in alcool assoluto che teneva in soluzione uua traccia di sodio. aggiungendovi poscia qualche goccia di ioduro d'etile. Dopo breve riscaldamento il liquido passò all'azurro e per concentrazione si ebbero caratteristici aghi bleu. dell'etere che fondono a 181°. In tal modo l'esperienza aveva confermato le previsioni.

Azione del solfidrato d'ammonio sul dichetone.

Alla soluzione alcoolica, del composto fus. a 163°, si aggiunsero cc. 20 di soluzione alcoolica satura a freddo di solfidrato ammonico. Poscia si pose a ricadere per circa 2 ore, trascorse le quali per raffreddamento, dal liquido, colorato in rosso bruno, si separò un prodotto intensamente colorato in giallo che fuse verso 200°. Raccolto su filtro e lavato con poco alcool venne cristallizzato dall'alcool, dal quale si ottiene in scagliette gialle, simile all'iodoformio che fondono a 206°-207° con lieve decomposizione. All'analisi si ebbero numeri concordanti con la formula $C_{22}H_{14}N_2S_2$.

Gr. 0,1294 di sostanza diedero cc. 9.04 di azoto, temperatura 25° pressione 747 mm. (corretta).

Gr. 0,1600 di sostanza diedero gr. 0,0206 di solfato di bario.

Calcolato: N %, 7,56; S %, 17,30; trovato N %, 7,91; S %, 17,62.

Concentrando le acque madri alcooliche da cui erasi separato il prodotto della reazione si ottenne una piccola quantità di sostanza meno colorata in giallo, che fonde esattamente a 196°-197°, non è improbabile che esso rappresenti il prodotto intermedio cioè in cui è stato sostituito un solo atomo di ossigeno del dichetone.

Sali del diazotrifenilpirrolo.

SOLFATO — Fu ottenuto riscaldando lievemento il diazotrifenilpirrolo con acido solforico al 25 %. Si presenta in aghi di colore verde chiaro. Il prodotto raccolto su filtro e lavato con acqua dopo averlo seccato fu sottoposto all'analisi. Fonde con decomposizione a 190° ($C_{22}H_{15}N_3H_2SO_4$).

Gr. 0,080 di sostanza fornirono cc. 6,6 di azoto alla tempera- di 18° e alla pressione 751 mm. (corretta).

Calcolato: N %, 10,02; trovato: N %, 9,57.

PICRATO — Alla soluzione alcoolica del diazotrifenilpirrolo vi si aggiunse un po' di soluzione concentrata e calda di acido picrico in alcool. Per raffreddamento si separarono dei grossi aghi di color bruno che fondono con decomposizione a 206°.

$$(C_{22}H_{15}N_3C_6H_2(NO_3)_3OH).$$

Gr. 0,1233 di sostanza diedero cc. 16,1 di azoto alla temperatura di 19° e alla pressione di 756 mm, (corretta).

Calcolato: N %, 15.23; trovato: N %, 15.20.

NITRATO — L'azione dell'acido nitrico fu provata in vari modi, tra i quali la preferenza fu data al seguente: gr. 2 di sostanza fu disciolta a caldo in circa due cc. di acido acetico glaciale e poscia vi si aggiunse circa mezzo cc. di acido nitrico di D. 1,4; poscia si riscaldò a b. m. si notò debole sviluppo di vapori nitrosi. Dopo circa un'ora si lasciò raffreddare e in tal modo si separò una piccola quantità di sostanza gialla cristallina, che lavata una volta con pochissimo acido acetico fu posta a seccare su calce. Fu possibile fare una sola determinazione d'azoto che diede i seguenti numeri:

Gr. 0,0909 diedero cc. 5,4 di azoto alla temperatura 24° pressione 745 (corretta) N %, 6.85.

Le acque madri versate in acqua danno un prodotto rosso bruno pastoso, ma che presto indurisce. Fu depurato sciogliendolo in poco acido acetico e riprecipitandolo con acqua, giacchè non era possibile cristallizzarlo: fonde con decomposizione a 175°. E' alterabile alla luce ($C_{22}H_{15}N_3 . HNO_3$).

Gr. 0,1276 diedero cc. 16,5 di azoto alla temperatura 24. pressione 746 (corretta).

Calcolato: N °/₀ 14,59; trovato: N °/₀ 14,60.

Azione del reattivo di Grignard sul diazotrifenilpirrolo.

Si seguirono esattamente le norme date dal Grignard [1]. Ad una molecola in lieve eccesso di magnesio metallico posto in un pallone con turacciolo a due fori, per uno dei quali passava un imbuto a chiavetta, e per l'altro la coda di un refrigerante ascendente, si fece arrivare una molecola d'ioduro d'etile diluito con l'egual volume di etere distillato su sodio. Dopo pochi minuti si separarono dei fiocchi bianchi, mentre l'etere entrò in ebollizione. Quando questi fiocchi incominciarono a scomparire vi si versarono a piccole porzioni cc. 30 di etere assoluto.

Dopo circa mezz'ora la soluzione del magnesio era quasi completa, e quindi in quattro porzioni fu aggiunto alla soluzione eterea di una molecola del diazocomposto. Appena i due liquidi venivano in contatto si notava un precipitato giallo che presto scompariva, nel mentre che il liquido entrava in leggera ebollizione. Dopo circa un'ora si riscaldò a b. m. e poscia si lasciò per una notte in riposo. L'indomani al fondo del recipiente notavasi una sostanza cristallizzata in laminette di color giallo bruno. Versata la soluzione limpida in acqua si separò un po' di diazocomposto inalterato, invece trattando con acqua il residuo del pallone si ebbero dei fiocchi gialli che furono asportati per agitazione con etere. Evaporato il solvente restò indietro una sostanza sciropposa bruna che per aggiunta di poco etere anidro immediatamente solidificò. Il prodotto venne depurato da poco benzolo nel quale solvente il diazocorpo primitivo è solubilissimo mentre l'altro lo è notevolmente meno. Si presenta intensamente colorato in giallo,

[1] Ann. de Chimie et de Phisique t. 29-436, serie 7.

fonde a 120° ed all'analisi fornì numeri concordanti con la formula $C_{24}H_{21}N_{2}$.

Gr. 0,1050 di sostanza fornirono cc. 11 di azoto temperatura 24°, pressione 747 (corretta).

Calcolato: N °/₀ 11,90; trovato: N °/₀ 11,80

Continueremo lo studio di questi corpi.

Laboratorio di chimica farmaceutica, R. Università di Palermo, ottobre 1909.

Sopra una trasformazione dell'isonitrosotrifenilpirrolo.

Nota di F. ANGELICO e C. LABISI.

Alcuni anni or sono uno di noi [1] studiando l'azione del permanganato potassico in soluzione alcalina, sui nitrosoindoli, pervenne alla preparazione dei nitroderivati corrispondenti, i quali nel loro metodo di formazione mostrano un comportamento analogo ai nitrofenoli.

Uno studio di tal genere però ancora non era stato fatto per i nitrosopirroli, giacchè fin'ora si conosce un solo nitropirrolo, ottenuto da Angeli [2] sotto forma di sale sodico, per azione del nitrato d'etile sul pirrolo in presenza di etere anidro e sodio metallico.

Allo seopo di portare un contributo alla conoscenza, di tali corpi ci parve opportuno iniziarne lo studio e siccome fra tutti, il nitrosotrifenilpirrolo è il più accessibile le presenti ricerche riguardano lo studio di esso.

Anzitutto abbiamo provato. come mezzo di ossidazione, il permanganato potassico facendolo agire sulla soluzione alcalina del sale sodico del nitrosopirrolo, epperò mentre tale ossidante ha dato buoni risultati per gl'indoli. nel caso presente si dimostrò del tutto inadatto, giacchè operando tanto a freddo che a caldo, si avverte sin da principio odore di benzaldeide, l'ossidazione procede rapida e tanto nell'uno che nell'altro caso si arriva ad acido benzoico, assieme a prodotto inalterato.

[1] Angeli e Angelico, Gazz. chim. ital., V, 30, II, p. 274-275.
[2] Angeli, Angelico e Calvello, Rend. Acc. Lincei, V, XI., II, 17.

Se invece si dibatte il nitrosocorpo. sospeso in acqua lievemente alcalina, con soluzione di permanganato potassico si avverte. anche qui, leggero odore di benzaldeide, la reazione procede lentissima e incompleta ed anche dopo molti giorni tenendo la massa in continua agitazione si ricupera in gran parte il prodotto di partenza.

A risultati migliori non si arrivò impiegando in condizioni svariate l'acido cromico e il ferricianuro di potassio.

Falliti questi mezzi ordinarii di ossidazione, abbiamo voluto vedere in che modo si comportasse il nitrosotrifenilpirrolo di fronte al nitrito d'amile in soluzione alcoolica ed eterea, ed al permanganato potassico in soluzione acetonica.

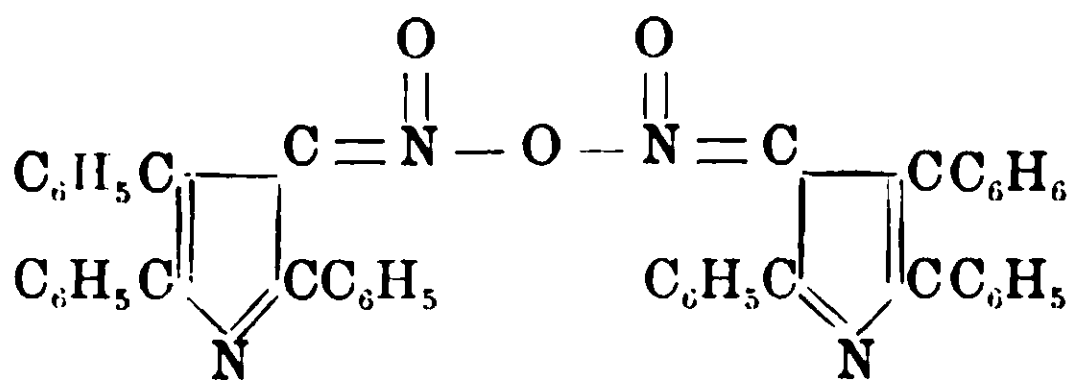
Questi metodi di ossidazione benchè molto diversi fra loro ci diedero risultati eguali, giacchè essi ci fornirono un corpo colorato intensamente in rosso che fonde con decomposizione a 190°. completamente insolubile negli alcali, e nel quale per mezzo dei processi di riduzione ci fu possibile constatare che il nucleo pirrolico conservasi intatto. Non dà la reazione del Liebermann.

Le analisi condussero alla formula $C_{44}H_{32}N_4O_3$.

Nel caso del nitrito d'amile assieme al prodotto principale della reazione si ottengono altri corpi che possono facilmente separarsi, giacchè essi, a differenza del primo, sono solubili nell'alcool.

Impiegando invece permanganato potassico solido, la reazione procede netta e con rendimento quasi quantitativo.

Tenendo conto delle sue proprietà e della sua composizione centesimale a noi sembra che la seguente formula ci dà sufficiente spiegazione del suo comportamento.

```
                     O           O
                     ||          ||
C6H5C——————C = N — O — N = C——————CC6H6
     ||        |               |       ||
C6H5C          CC6H5      C6H5C        CC6H5
      \\      /                 \\    /
         N                         N
```

La riduzione di esso fu tentata in molte maniere: naturalmente in soluzione acida era da aspettarsi il passaggio all'amminoderivato, ma operando in mezzo alcalino o neutro speravamo di poter ottenere una serie di prodotti di riduzione. Ció non fu possibile.

giacchè anche impiegando quantità calcolate d'idrogeno si ebbe costantemente l'amminocorpo, assieme a prodotto inalterato. Solo in due casi ci fu possibile isolare l'isonitrosotrifenilpirrolo che rappresenta, molto probabilmente, il prodotto intermedio fra il nuovo corpo e l'amminotrifenilpirrolo.

Parte sperimentale.

Grammi 3 di isonitrosocorpo furono sospesi in 30 cc. di alcool assoluto e poscia si aggiunse gr. 1,40 di nitrito d'amile (una molecola in eccesso). Per riscaldamento a b. m. dapprima si osserva lieve sviluppo gassoso ed il prodotto passando rapidamente in soluzione colorò l'alcool fortemente in rosso bruno. Dopo circa un quarto d'ora cominciò a separarsi una sostanza rosso cristallina.

Il riscaldamento fu prolungato per circa due ore, trascorse le quali dopo raffreddamento, il prodotto un po' resinoso, fu raccolto su filtro e lavato con poco alcool caldo. Così ottenuto fonde malamente verso 170°. La purificazione fu praticata bollendo con alcool e ricristallizzando il residuo dall'alcool amilioo bollente. Si ebbe così una polvere cristallina fortemente colorata in rosso che fonde con decomposiz one a 190°.

Le analisi condussero alla formula $C_{44}H_{30}N_4O_3$.

1°) gr. 0.1004 diedero gr. 0,2124 di CO_2 e gr. 0,0450 di H_2O.

2°) gr. 0,1854 diedero gr. 0.5386 di CO_2 e gr. 0,0895 di H_2O.

3°) ge. 0,1221 diedero cc. 8,5 di azoto alla temperatura di 15° ed alla pressione di 740,5 (corr.)

4°) gr. 0,1729 diedero cc. 13 di azoto alla temperatura di 19°. ed alla pressione di 750 (corr.)

In 100 parti:

Trovato			Calcolato
C	H	N	C 79,56
79,38	4.97	8.44	H 4,53
79,12	5,36	8,67	N 8,53

Azione del permanganato potassico sull'isonitrosotrifenilpirrolo in soluzione acetonica.

Gr. 2 di nitrosopirrolo vennero sciolti in gr. 20 di acetone puro ad alla soluzione, raffreddando esternamente con ghiaccio,

si aggiunsero a piccole porzioni gr. 0,7 di permanganato potassico in polvere (un atomo di ossigeno in lieve eccesso). L'ossidazione dapprima procede lentamente, ma poi si accelera specialmente per viva agitazione. Il liquido fortemente colorato in rosso vien filtrato ed il residuo si lava ripetute volte con acetone. Dibattendo il residuo con acqua lievemente alcalina, per filtrazione si ha un liquido quasi incolore che per acidificazione non fornì nulla, anche dopo estrazione con etere. L'acetone concentrato fortemente dà un denso sciroppo che per trattamento con alcool lascia separare una polvere colorata intensamente in rosso che fonde con decomposizione a 190° anche cristallizzata dall'alcool amilico. È insolubile in alcali.

Il miscuglio di questo prodotto con quello ottenuto nella precedente reazione segna lo stesso punto di fusione, ciò dimostra l'identità di essi. Se s'impiega un eccesso di permanganato potassico questo non viene ridotto.

Le analisi diedero numeri concordanti con la formula:

$$C_{44}H_{30}N_4O_2$$

Gr. 0,2955 di sostanza diedero gr. 0,8665 di CO_2 e gr. 0 1241 di H_2O.

Gr. 0,1575 di sostanza diedero cc. 11,4 alla temp. di 15° ed alla pressione di 745 mm (corretta).

Calc.: C 79,47; H 4,66; N 8,59; trovato: C 79,56; H 4,53; N 8.53.

Riduzione del prodotto precedente.

Allo scopo di stabilire la costituzione del prodotto fu sottoposto a varii processi di riduzione sia in mezzo acido che in mezzo neutro ed alcalino.

Azione della polvere di zinco ed acido acetico.

Alla soluzione in acido acetico concentrato di gr. 1 di prodotto si aggiunge a piccole porzioni della polvere di zinco fino a che il liquido non si scolori ulteriormente. Separata per filtrazione la polvere di zinco, il liquido versato in acqua fornì una sostanza giallognola, che seccata all'aria e cristallizzata dall'alcool, fonde con decomposizione a 183°-184°.

Trattavasi quindi dell'amminotrifenilpirrolo che fu caratterizzato sotto forma di diazocomposto.

A tale scopo fu sciolto in poco acido acetico e trattato con qualche goccia di soluzione acquosa di nitrito sodico. Versando in acqua si separa il diazocomposto che raccolto sul filtro e lavato cristallizza dall'alcool in aghi rosso-bruni che fondono con decomposizione a 158°.

Gr. 0,1404 di sostanza diedero cc. 14,9 di azoto temperatura 16° pressione 742 mm. (corretta).

Calcolato per $C_{22}H_{15}N_3$: N % 13,08; trovato: N % 12,08.

Azione dell'idrossilammina.

Gr. 0,50 di sostanza fu sospesa in acqua ed alcool e poscia vi si aggiunse la soluzione nettamente alcalina di gr. 2 di cloridrato d'idrossilammina. Si pose a bollire a b. m. Dopo pochi minuti di riscaldamento alla massa rossa a poco a poco cominciò a sostituirsi una sostanza colorata lievemente in giallognolo. Quando la reazione fu completa si filtrò, si lavò con acqua; il prodotto cristallizzato dall'alcool fonde con decomposizione a 183°-184°.

L'analisi dimostra trattarsi dell'amminotrifenilpirrolo.

Gr. 0,1123 diedero cc. 8,8, alla temp. di 18° ed alla pressione di 756 m.m. (corretta).

Calcolato per $C_{22}H_{18}N_2$: N % 9,03; trovato: N % 9,15.

Azione del solfuro ammonico.

Gr. 0,50 del prodotto fu sospeso in poca ammoniaca e poscia vi si aggiunse un po' di solfuro ammonico. Si pose a ricadere: dopo breve tempo il prodotto si scolorò e raccoltolo su filtro, cristallizzato dall'alcool fuse a 183°-184°. Trattavasi anche in questo caso dell'amminoderivato.

Azione dell'alcool ad elevata temperatura.

Gr. uno di prodotto fu sospeso in pochi cc. di alcool assoluto e poscia si riscaldò in tubo chiuso alla temperatura di 170° per due ore. Dopo raffreddamento essendosi osservato che ancora vi era del prodotto rosso, mentre il liquido mostravasi colorato in giallo fu ripreso il riscaldamento per altre due ore. All'apertura del tubo si notò forte odore di aldeide etilica che fu confermata con la

reazione di Rimini (piperidina e nitroprussiato sodico in mezzo alcalino). Il prodotto fuse malamente verso 180°: e per confermare se era ammino venne trasformato nel diazocomposto corrispondente, sciogliendo in acido acetico e trattando con nitrito sodico. Si ebbe così un prodotto che senza essere cristallizzato fonde a 158° ed all'analisi diede numeri concordanti con quelli richiesti dalla formula $C_{22}H_{15}N_3$.

Gr. 0,0915 di sostanza diedero cc. 11 di azoto alla temp. di 21° ed alla pressione di 746 mm. (corretta).

Calcolato: N °/₀ 13,08; trovato: N °/₀ 13,50.

Azione della luce in presenza di alcool.

Volendo provare un mezzo di riduzione ancora più blando esponemmo il prodotto sospeso in alcool alla luce prima diffusa e poi diretta. A tale scopo gr. due di sostanza con cc. 30 di alcool assoluto furono posti in un tubo della lunghezza di 50 cm. che venne poi saldato alla lampada. Il risultato fu negativo giacchè dopo un mese di esposizione alla luce diretta, il prodotto si conservó all'aspetto identico. Aperto il tubo si riottennero gr. 1,85 di prodotto: nè si avvertì odore di acetaldeide, che non venne riscontrata nemmeno con la reazione di Rimini (piperidina e nitroprussiato sodico in mezzo alcalino).

Azione della polvere di zinco in presenza di cloruro ammonico.

Gr. 0,4 di prodotto fu sospeso in alcool vi si aggiunsero poche goccie di cloruro ammonico e poscia si mise a bollire. Appena incominciò l'ebollizione vi si aggiunsero a piccolissime porzioni polvere di zinco: il prodotto passò in soluzione colorandola in giallo. Separata per filtrazione la polvere di zinco per concentrazione si ottenne una sostanza che fuse verso a 180° come l'amminotrifenilpirrolo.

Azione dell'arsenito sodico in soluzione alcalina.

Gr. 0,5 di sostanza fu sospesa in poca acqua alcalina e poscia vi si aggiunsero gr. 0,15 (quantità calcolata) di anidride arseniosa in leggero eccesso, per ridurre solamente due atomi di ossigeno. Dopo molte ore di ebollizione il prodotto si manteneva quasi inalterato, però insistendo nel riscaldamento il liquido, dapprima incolore, si

colorò in rosso bruno. Separata per filtrazione la parte indiseiolta, il liquido all'azione di anidride carbonica fornì in tal modo piccola quantità di nitrosotrifenilpirrolo, che venne purificato sciogliendo in alcali e riprecipitandolo nuovamente con acido carbonico.

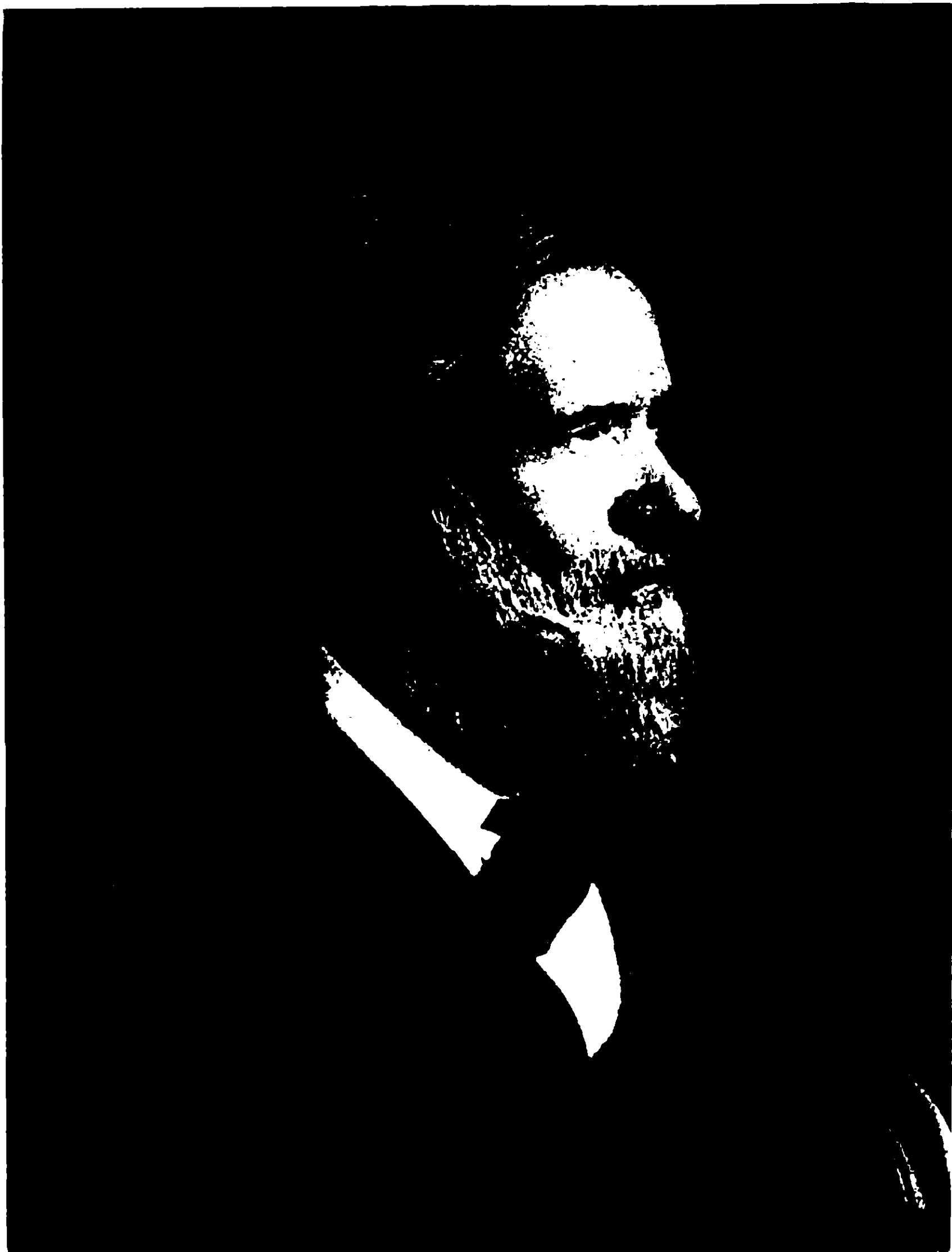
Seccato all'aria fuse a 198° con decomposizione. Data la piccola quantità non fu possibile analizzarlo; si ebbe però una ulteriore conferma trasformandolo nel benzoilderivato, il quale cristallizzato dal benzolo si ebbe in aghetti rossi fondenti a 180°. Trattavasi quindi di nitrosotrifenilpirrolo.

Azione del solfuro sodico in soluzione acquosa alcalina.

Gr. 1 di prodotto fu sospeso in 20 gr. di alcool e poscia vi si aggiunse la soluzione acquosa di gr. 5 di solfuro sodico cristallizzato e si riscaldò. Appena iniziato il risoaldamento dopo pochi minuti il prodotto passò rapidamente in soluzione colorando il liquido fortemente in rosso bruno. Raffreddando rapidamente si separa un prodotto poco colorato che fonde a 181°-182°. trattavasi quindi di amminoderivato. Il liquido sottoposto all'anidride carbonica fornisce un po' di isonitrosotrifenilpirrolo che disciclto nuovamente in soluzione di potassa e riprecipitato con anidride carbonica fonde con decomposizione a 198°. Anche in questo caso non ci fu possibile farne l'analisi, disponendo solamente di piccola quantità di materiale. Ma l'aspetto di esso ed il suo punto di fusione non lascia alcun dubbio sulla natura di esso.

Laboratario di Chimica farmaceutica, R. Università di Palermo, ottobre 1909

Direttore responsabile Prof. **Emanuele Paternò**

Tipografia Italia — Via Ripetta, 39.

Stanislao Cannizzaro

† a ROMA IL 10 MAGGIO 1910

N. a PALERMO IL 13 LUGLIO 1826

Sulle variazioni della struttura delle leghe metalliche sottoposte alle azioni meccaniche e termiche

Nota di E. PANNAIN.

Il processo di lavorazione delle leghe monetarie presenta uno dei casi più completi di leghe sottoposte sistematicamente ed alternativamente ad azioni meccaniche e termiche.

Ho voluto perciò studiare la variazione della struttura di queste leghe per effetto della laminazione a freddo, della ricottura e della compressione dovuta alla coniazione.

Nella zecca di Roma il bronzo e le leghe monetarie di oro e di argento vengono sottoposte al seguente processo di lavorazione. La massa fusa viene colata in lingottiere di ghisa disposte verticalmente, più o meno riscaldate a seconda della lega che si lavora, e se ne ottengono verghe a sezione trapezoidale della lunghezza di circa cm. 40 e dello spessore di 7-8 mm., la cui larghezza varia dai cm. 4,5 a 5;5 a seconda del diametro della moneta che si vuol fabbricare.

Le verghe così ottenute vengono ricotte per circa mezz'ora in un forno a suola girevole, riscaldandole al rosso ciliegia e raffreddandole rapidamente per tempera in acqua corrente, se si tratta di bronzo, e debolmente al rosso incipiente e lasciandole raffreddare spontaneamente all'aria, se si tratta di leghe di argento o di oro. Poscia vengono sottoposte ad una prima serie di laminazioni, facendole passare 8-10 volte attraverso i cilindri del laminatoio e portandole ad uno spessore di 2-3 mm. A questa prima serie di laminazioni si fa seguire una ricottura al rosso scuro od al rosso incipiente ed una successiva laminazione passandole altre 5-6 volte attraverso i cilindri del laminatoio, e poi ancora un'altra ricottura ed un'altra laminazione e così di seguito fino a raggiungere lo spessore voluto. Affinchè la lastra a laminazione, compiuta abbia uniforme spessore, l'ultima serie di laminazioni si fa lasciando i cilindri del laminatoio sempre alla medesima distanza fra loro. Se si tratta di bronzo, dopo ogni ricottura, le lastre vengono raffreddate rapidamente in acqua corrente.

Il numero delle laminazioni e delle ricotture varia non solo a seconda dello spessore della verga da cui si parte e di quello che si deve raggiungere, ma anche con la natura della lega; così di

due verghe dello stesso spessore una di bronzo e l'altra di lega di argento e rame quest'ultima può essere ridotta ad uno spessore minore prima che sia necessario ricuocerla.

Dalle lastre portate a giusto spessore si staccano i tondelli, che vengono « orlettati », ricotti di nuovo, « bianchiti » e poi coniati ([1]).

In questa nota riporto i risultati ottenuti per la lega di argento e rame ([2]):

I campioni esaminati furono staccati da una medesima verga nelle successive fasi della lavorazione. Il titolo della fusione alla quale apparteneva questa verga, fu preso col metodo della goccia e determinato volumetricamente secondo Gay-Lussac. Le analisi eseguite sui diversi pezzi, diedero una media presso a poco uguale con una differenza tra i varii pezzi di + o — 2 millesimi. dipendente dal noto fenomeno della liquazione, tanto spiccato nelle leghe di argento e rame. La determinazione del rame fu eseguita elettroliticamente, dopo aver separato l'argento allo stato di cloruro.

I risultati furono i seguenti:

Argento . . . 832.9
Ramo 165,3

Per l'esame metallografico furono preparati sette campioni corrispondenti alle diverse fasi della lavorazione, dapprima limandoli, poi levigandoli con le carte di smeriglio, con lo smeriglio 200 minuti ed infine con l'ossido di cromo. La superficie levigata fu attaccata fortemente a freddo con acido nitrico concentrato; a quest'attacco si fece seguire una leggerissima levigazione all'ossido di cromo. I costituenti della lega si pongono così nettamente in evidenza: i cristalli bianchi di soluzione solida di rame in argento appaiono avviluppati dall'eutettica scura. disposti in modo diverso, a seconda del trattamento meccanico o termico al quale la lega fu sottoposta.

Le fotografie furono eseguite alla lampada Nerst, con posa di 4-5 secondi, mediante l'apparecchio Martens costruito dalla Ditta Zeiss; l'ingrandimento fu di 250 diametri.

Il fotogramma n. 1 si riferisce alla lega fusa e colata in lingottiera metallica; i cristalli bianchi sono avviluppati dall'eutettica

([1]) V.: E. Pannain, La tecnologia monetaria e la chimica tecnologica; Rassegna Mineraria, 31, pag. 164, anno 1909.

([2]) Per lo studio del bronzo monetario, v. Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, vol. 17, serie V. pag. 668.

formando un reticolato irregolare; taluni cristalli presentano striature scure.

Il fotogramma n. 2 si riferisce ad una lega di argento e rame al titolo della lega monetaria (835 millessimi) preparata con metalli puri e lasciata raffreddare lentamente, determinandone la curva di raffreddamento (1); la differenza di struttura fra i due campioni si rileva principalmente dalla diversa dimensione dei cristalli che nella lega raffreddata lentamente sono molto più grandi, la qual diffeferenza è dovuta alla diversa velocità di raffreddamento dellalega. Questo fenomeno, ohe si presenta in modo assai spiccato quando si tratta di soluzioni solide, è analogo a quello riscontrato nei bronzi monetarii.

Il fotogramma n. 3 si riferisce alla verga ricotta al rosso incipiente, e presenta in confronto col n. 1, maggiore regolarità nella disposizione dei cristalli che formano un reticolato a rettangoli quasi uguali tra loro, ed inoltre le striature dei cristalli bianchi si presentano in tutti indistintamente.

Il fotogramma n. 4 si riferisce alla verga dopo la prima serie di laminazioni: i cristalli sono stati deformati ed allungati nella direzione della laminazione.

Il fotogramma n. 5 si riferisce alla verga ricotta dopo la prima serie di laminazioni: la debole ricottura non trasforma sostanzialmente la struttura, tende però a dare ai cristalli una forma regolare e fa apparire più spiccato il distacco tra la soluzione solida e l'eutettica.

Il fotogramma n. 6 si riferisce alla lastra laminata un'altra volta fino a ridurla allo spessore di mm. 1.1: i cristalli sono ancora maggiormente deformati, essendo ancora più allungati nella direzione della laminazione e si sono compenetrati nella eutettica, che appare ridotta a soli filamenti.

Il fotogramma n. 7 si riferisce ad un tondello staccato dalla lastra dopo l'ultima serie di laminazioni e poi ricotto e bianchito. prima della coniazione: predomina sempre la struttura a striscie parallele bianche e nere, modificata dalla lieve ricottura che anche in questo caso rende più manifesto il distacco tra i cristalli misti e l'eutettica.

Il fotogramma n. 8 si riferisce al tondello coniato: la com-

(1) In una prossima nota sarà dato il risultato dello studio termico e metallografico delle leghe argento-rame.

pressione, spezzando i cristalli, fa quasi sparire la struttura a striscie parallele e la sezione risulta costituita di minuti cristalli.

* * *

Lo studio della variazione della struttura delle leghe monetarie per effetto delle azioni meccaniche e della ricottura, mostra dunque che a ciascuna di queste diverse azioni corrisponde una particolare struttura. che permette di riconoscere la natura dell'azione alla quale la lega fu sottoposta.

Caratteristico è sempre l'effetto della laminazione, che determina l'allungamento dei cristalli a guisa di fibre parallele; la ricottura tende a dare alla struttura un aspetto regolare: la compressione dovuta alla coniazione spezza i cristalli, dando origine ad una struttura, che ben si differenzia da quella della lega fusa non sottoposta ad alcun trattamento meccanico.

Si è quindi in grado. con l'esame della struttura. di poter decidere se un oggetto, fatto con determinata lega, sia stato ottenuto per fusione, oppure se la massa fusa fu lavorata meccanicamente. Un'applicaziane molto interessante si ha nel riconoscimento della falsificazione delle monete: le differenti strutture della lega fusa e coniata permettono di decidere in modo sicuro se la falsificazione avvenne per fusione o per coniazione, problema la cui soluzione finora restava affidata unicamente alla convinzione personale, acquistata per pratica, e che talora non si poteva risolvere per l'assenza di quegli elementi, che dovevano formare il convincimento di chi era chiamato a decidere.

L'effetto delle successive laminazioni e ricotture è sempre lo stesso, cosicchè la struttura della lega ricotta dopo l'ultima serie di laminazioni, corrisponde a quella della lega ricotta dopo la prima serie di laminazioni. Ne segue perciò che la compattezza necessaria alla lega per essere adatta per monete è già raggiunta dopo la prima serie di laminazioni. Non è quindi necessario dare alle verghe uno spessore di 7-8 mm. per ridurle poi allo spessoro di un sol millimetro. Sarebbe opportuno invece. per economia di lavoro, che con la lega fusa si facessero verghe di minore spessore, cioè di 4-5 mm. al più.

Altre esperienze sulle variazioni della struttura, per effetto di azioni meccaniche e termiche, sono in corso per gli acciai. ed altre leghe specialmente di nichelio.

Sulle variazioni delle proprietà fisiche delle leghe metalliche sottoposte alle azioni meccaniche e termiche.

I. — Il peso specifico.

Nota di E. PANNAIN.

Le proprietà fisiche delle leghe sono strettamente collegate con la struttura, e poichè si è già visto che la struttura delle leghe varia con la laminazione, con la ricottura, con la percussione ecc., queste medesime azioni devono dar origine ad una variazione delle proprietà fisiche della lega.

Ho quindi intrapreso lo studio sistematico delle variazioni delle proprietà fisiche delle leghe sottoposte ad azioni meccaniche e termiche, ed ho ottenuti valori differenti a seconda del trattamento che la lega aveva subito. Il peso specifico, la durezza, la conducibilità termica ed elettrica di una lega di data composizione centesimale, variano al variare dell'azione meccanica o termica alla quale la lega fu sottoposta.

Riporto qui appresso i valori del peso specifico del bronzo (circa 4 $^0/_0$ Sn) e della lega di argento per monete (Ag 83,5 $^0/_0$, Cu 16,5 $^0/_0$), corrispondenti alle diverse fasi della lavorazione, segnando a fianco di ciascun valore la differenza dal precedente, differenza che rappresenta appunto la variazione dovuta al trattamento meccanico od alla ricottura.

I. Bronzo monetario.

	Campione	Peso specifico	Variazioni
1.	Lega fusa	8,76965	
2.	» fusa ricotta	8.77102	+ 0,00137
3.	» laminata dopo la ricottura	8,93920	+ 0.16818
4.	» ricotta dopo la laminazione	8.94031	+ 0,00111
5.	» laminata di nuovo	8,94198	+ 0,00167
6.	» ricotta dopo l'ultima lamin.e	8,94617	+ 0,00419
7.	» coniata	8.94623	+ 0,00006

II. Lega di argento per monete.

1. Lega fusa		9,99932	
2. »	fusa ricotta	10.00206	+ 6.00274
3. »	laminata dopo la ricotiura	10,20244	+ 0,20038
4. »	ricotta dopo la laminazione	10.20251	+ 0.00007
5. »	laminata di nuovo	10,20759	+ 0,00508
6. »	ricotta dopo l'ultima lamin.e	10,21648	+ 0,00889
7. »	coniata	10,21636	— 0,00012

I campioni del peso di 100 gr. ciascuno furono prelevati da una medesima verga; ad eccezione dei pezzi coniati, gli altri furono limati e levigati a specchio, quindi lavati con benzina e con alcool, poi seccati a 80-90° e lasciati in essiccatore su cloruro di calcio. Le determinazioni furono fatte con la bilancia idrostatica, eseguendo una serie di pesate tutte nelle medesime condizioni. Quando si eseguirono le determinazioni col bronzo la temperatura dell'aria era di 15-16°, quella dell'acqua di 16-17°, e la pressione atmosferica di 758 mm.; quando si eseguirono le determinazioni con la lega d'argento la temperatura dell'aria era di 17-18°, quella dell'acqua di 18-19°, e la pressione atmosferica di 761 mm.

Appunto perchè la temperatura e la pressione rimasero quasi costanti, durante le esperienze, non ho creduto di dare i risultati a 0° e 760 mm. giacchè a me non interessano i valori assoluti del peso specifico, ma le variazioni dovute alle azioni meccaniche, e alla ricottura.

Dai valori sopra riportati apparisce manifesto che la laminazione dà luogo ad un considerevole aumento del peso specifico. Assai più interessante è però l'azione della ricottura che determina un aumento del peso specifico tanto per la lega semplicemente fusa, quanto per quella già lavorata. La ricottura dunque, mentre restituisce la primitiva malleabilità alle leghe già lavorate, non fa perdere la compattezza acquistata con la laminazione.

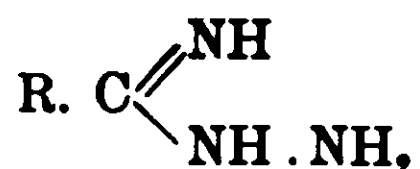
Maggior importanza avranno i risultati di determinazioni eseguite sopra intere serie di leghe. Il trattamento meccanico e la ricottura, seguite o non da tempera, avendo influenza diversa sui differenti costituenti delle leghe daranno origine a modificazioni delle curve, che rappresentano la variazione delle proprietà fisiche

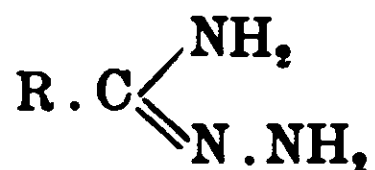
con la composizione, modificazioni che potranno mettere meglio in rilievo la presenza dei diversi costituenti.

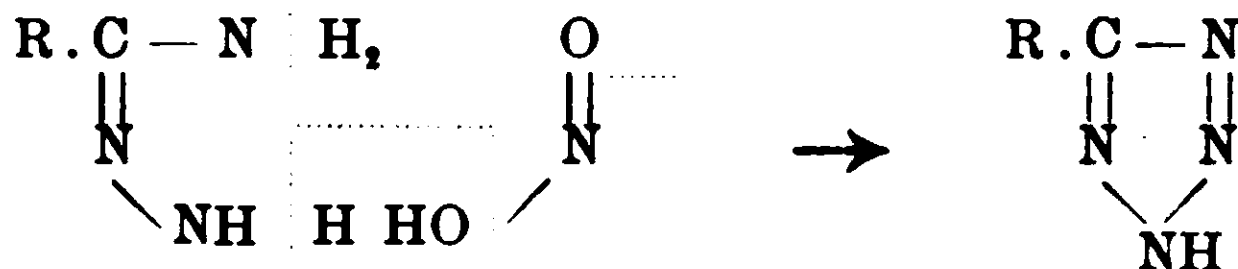
Trasformazione delle idrazidine in idrazine.

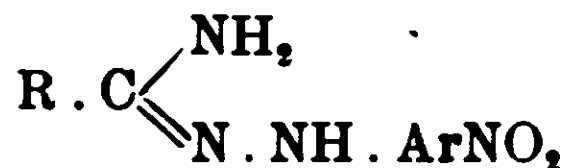
Nota di G. PONZIO.

Alcune proprietà delle idrazidine, anzichè coll'antica formola di struttura

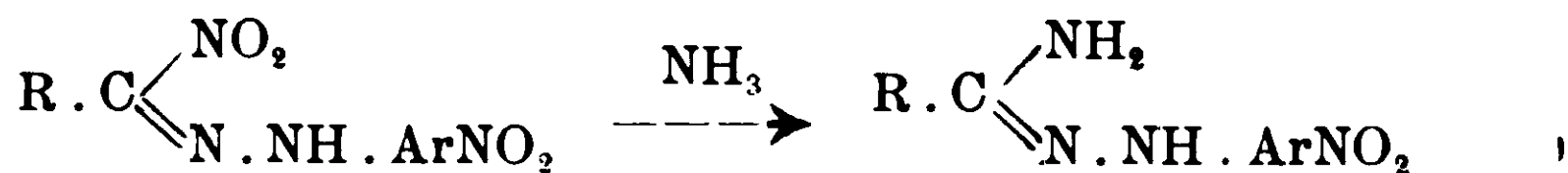
$$R.C\begin{cases} \diagup\!\!\!\!=NH \\ \diagdown NH.NH_2 \end{cases}$$

si spiegano meglio colla formola tautomera

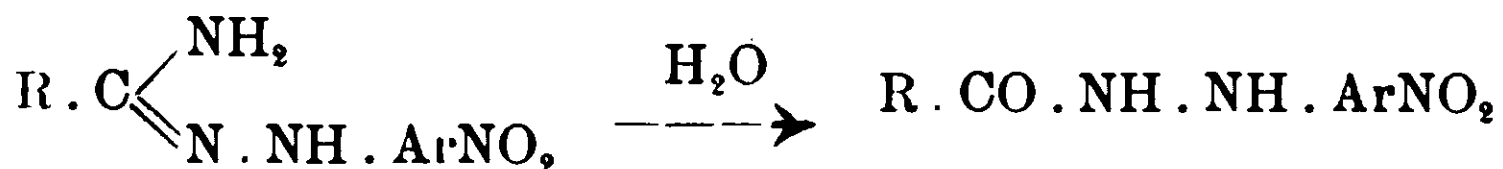
$$R.C\begin{cases} \diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\!\!= N.NH_2 \end{cases}$$

che fu adottata specialmente quando si riconobbe che i cosidetti *acidi tetrazotici*, i quali si formano da queste basi per azione dell'acido nitroso. altro non sono che tetrazoli

$$\begin{array}{l} R.C-N\;H_2 \quad\quad O \\ \;\;\;\;\| \quad\quad\quad\quad\quad\; \| \\ \;\;\;\;N \quad\quad\quad\quad\quad\; N \\ \;\;\;\;\;\diagdown NH\;\;H\;HO \diagup \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{c} R.C-N \\ \|\quad\;\; \| \\ N \quad\; N \\ \diagdown \; \diagup \\ NH \end{array}$$

Uu nuovo fatto in favore della seconda formola l'ho trovato ora nel comportamento delle idrazidine sostituite del tipo

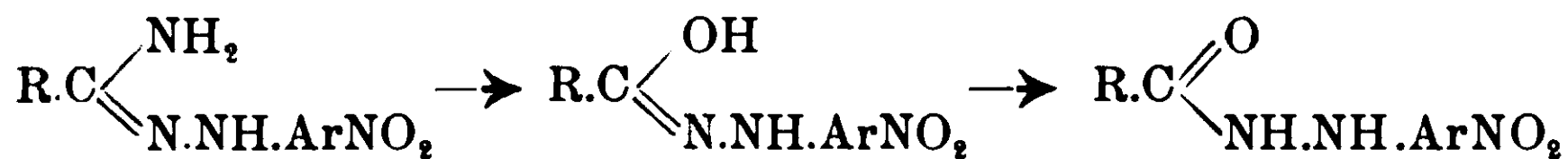
$$R.C\begin{cases} \diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\!\!= N.NH.ArNO_2 \end{cases}$$

che ho recentemente descritto [1] e che si ottengono molto facilmente per azione dell'ammoniaca sui nitroidrazoni delle arilnitroformaldeidi

[1] Gazz. chim. ital., *40*, I, (1910).

$$R.C\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N.NH.ArNO_2 \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} R.C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N.NH.ArNO_2 \end{matrix}$$

Queste idrazidine infatti, riscaldate per qualche tempo cogli acidi diluiti, si trasformano con eliminazione dell'amidogruppo sotto forma di ammoniaca, nelle acilarilidrazine corrispondenti

$$R.C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N.NH.ArNO_2 \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} R.CO.NH.NH.ArNO_2$$

La reazione (non mai osservata nelle idrazidine note fino a poco tempo fa, ed ottenute per azione dell'idrazina sugli imidoeteri) è facile a spiegarsi attribuendo alle idrazidine sostituite la formola amidrazonica, che avevo già adottata per altre ragioni e sopratutto per il loro modo di preparazione da me esposto in una Nota precedente (loc. cit.).

Si può cioè ammettere che l'amidogruppo venga dapprima sostituito coll'ossidrile e che il composto che così dovrebbe risultare assuma subito la forma tautomera stabile dell'acilarilidrazina

$$R.C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N.NH.ArNO_2 \end{matrix} \rightarrow R.C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown\!\!\diagdown N.NH.ArNO_2 \end{matrix} \rightarrow R.C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown NH.NH.ArNO_2 \end{matrix}$$

Data la facilità colla quale si possono ottenere, col mio metodo su riferito, le idrazidine sostituite, è evidente che la trasformazione che esse subiscono per azione degli acidi diluiti potrà servire a preparare alcune acilarilidrazine alle quali in altro modo non si potrebbe arrivare.

Benzoil-o-nitrofenilidrazina $C_6H_5.CO.NH.NH.C_6H_4.NO_2$. — Si forma scaldando per qualche ora la benzenil-o-nitrofenilidrazidina $C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N.NH.C_6H_4NO_2 \end{matrix}$ con acido solforico al 10 °/₀ in apparecchio a ricadere, e si separa col raffreddamento in laminette giallognole fusibili a 166°.

Gr. 0.1104 di sostanza fornirono cc. 16 di azoto ($H_0 = 735,221$, $t = 15°$), ossia gr. 0,018236. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_{11}N_3O_3$: azoto 16,34; trovato: azoto 16,51.

Il composto è in tutte le sue proprietà identico con quello già

ottenuto da Bischler [1] per azione dell'anidride benzoica sulla o-nitrofenilidrazina.

Torino, Istituto Chimico della R. Università, novembre 1909.

COMUNICAZIONI
dell'Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica
della R. Università di Napoli
diretto dal Prof. ARNALDO PIUTTI

I.

Ricerche sull'Elio
di ARNALDO PIUTTI.

Nota I. — L'elio nell'aria di Napoli e nel Vesuvio.

Dopo la meravigliosa ed inattesa scoperta della trasformazione del radio in elio, fatta nel 1903 da sir William Ramsay e da F. Soddy e dopo che A. Debierne, due anni più tardi, lo ottenne dall'attinio, e che lo stesso Soddy, tre anni dopo, dimostrò che anche l'uranio ed il torio lo fornivano nella loro disgregazione atomica, l'attenzione del mondo scientifico si rivolse nuovamente sopra questo corpo col quale, per la prima volta, il secolare problema della trasformazione degli elementi veniva risolto.

Come è noto Janssen [2] osservando collo spettroscopio a Guntoor, durante l'ecclisse totale del 18 agosto 1868, le protuberanze solari, le quali sono costituite da masse gassose incandescenti composte per la massima parte da idrogeno, scoprì una linea molto prossima alle D_1 D_2 del sodio, che egli chiamò la D_3.

Quasi nello stesso tempo sir Norman Lockyer [3] studiando lo

(1) Berichte, *22*, 2805 (1889).

(2) Compt. Rend., *67*, p. 838 (1868).

(3) Proc. R. S., London, *17*, 91 (1868); W. Prandtl nel Gmelin-Kraut's, Handbuch, d. anorg. chem., VII Auf., 1907, p. 150, si riferisce alla stessa comunicazione, ma dice che la scoperta è dovuta a Frankland e Lockyer (?). Lo stesso è ripetuto nel 2º suppl. del Dictionnaire de Chimie del Wurtz, voi. 5, pag. 8.

spettro della cromosfera solare, osservò tale linea; ma non avendo potuto riferirla a nessuno degli elementi terrestri conosciuti, chiamò elio (da ἥλιος, sole) il corpo che la produce, nome che gli rimase.

Ventitrè anni più tardi il nostro Palmieri [1] asserì di averne riscontrata, per la prima volta sulla terra, la linea caratteristica ed annunziò in questi termini la scoperta alla Reale Accademia di scienze fisiche e matematiche di Napoli:

« Raccolsi alcun tempo fa una sostanza amorfa di consistenza « butirrosa e di color giallo sbiadato sublimata sull'orlo di una fuma« rola prossima alla bocca di eruzione. Saggiata questa sublimazione « allo spettroscopio, ho ravvisato le righe del sodio e del potassio « ed una riga lineare ben distinta che corrisponde esattamente « alla D_3 che è quella dell'helium. Dò per ora il semplice annun« zio del fatto, proponendomi di ritornare sopra questo argo« mento dopo di aver sottoposta la sublimazione ad una analisi « chimica » (?).

Di questa sua asserzione però il Palmieri non dette nè subito nè successivamente alcuna dimostrazione.

Intanto nel gennaio del 1895, sir W. Ramsay [2] presentava alla Società Reale di Londra, in nome suo e di Lord Rayleigh, i tentativi fatti per combinare l'Argo, da essi allora scoperto, con altri corpi semplici e l'indomani riceveva da M. Myers, il mineralogista del *British Museum*, la seguente lettera:

« Je ne sais si vous avez mentionnè l'uranium hier parmi les « éléments sur les quels vous avez expérimenté à propos de l'Azote « et de l'Argon. La présence fréquente de l'Azote (?) dans les « uranates naturels (voyez Hillebrand, American Journal of science « Bull. u. s. geological Survey, t. LXXVIII, pag. 43) me fait pen« ser qu'il serait utile de faire quelques expériences dans cette « direction: peut être les avez-vous déjà essayées et dans ce cas « je vous prie d'agréer mes excuses pour vous avoir rappelé les « resultats de Hillebrand ».

Sir W. Ramsay, come egli stesso dichiara, non aveva fatto alcun tentativo per raccogliere i gas dell'uranite ed il consiglio

[1] « Della riga dell'elio apparsa in una recente sublimazione vesuviana », Rend. R. Acc. delle Scienze di Napoli, anno XX, pag. 233 (12 nov. 1881).

[2] Ann. de chemie et de phys., *13*, VII serie, pag, 433 (1898).

del sig. Myers aveva troppo valore ai suoi occhi per essere trascurato.

Egli si procurò subito della *Cleveite*, minerale norvegese scoperto da Nordenskjöld, e contenente un uranato complesso di torio. uranio e piombo, e coll'acido solforico diluito ne estrasse i gas da cui separò l'azoto cogli stessi metodi che gli servivano per purificare l'argo.

Ottenne così un residuo gassoso che dava nel tubo di Plücker non solo lo spettro caratteristico di questo nuovo elemento, ma mostrava inoltre nel giallo una linea brillante ed altre nel rosso, verde, azzurro, e violetto che gli erano ignote. Specialmente la linea gialla richiamò la sua attenzione e, volendo comparare lo spettro così ottenuto con altro dell'argo contenuto in un Plücker munito di elettrodi di magnesio preparato col sodio, data la volatilità di quest'ultimo, osservò che le linee gialle che forniva non corrispondevano a quelle del gas ottenuto dalla cleveite.

Avendo nella stessa s ra Sir W. Crookes determinata la lunghezza d'onda della nuova linea (5874,9) trovò che coincideva esattamente colla D_3 dell'elio e solo da quel momento poteva veramente dirsi che questo elemento fosse stato scoperto sul nostro pianeta.

Ricordando nel suo magistrale lavoro sull'Hélium [1] la notizia del Palmieri, ecco come sir W. Ramsay si esprime:

« En 1882 l'astronome (?) italien Palmieri annonça dans les « Comptes Rendus de l'Académie de Naples, qu'il avait découvert « l'hélium dans una substance molle faisant partie d'une lave du « Vésuve; il en détermina la longueur d'onde (5875) (?) mais les « détails de ses experiences font défaut.

« Il semble avoir observé la raje de l'hélium sans avoir isolé « aucun gas ».

Undici anni dopo i professori R. Nasini ed F. Anderlini sottoposero ad un accurato controllo le osservazioni del Palmieri [2] esaminando lo spettro di fiamma di incrostazioni analoghe a quella da lui descritta e cioè:

a) Iucrostazioni bianche a consistenza casdosa, saponacee al tatto e di reazione nettamente acida;

(1) Loc. cit, pag. 3.
(2) Gazz, chim. ital., XXXVI, p. II, 557 (1906).

b) Incrostazioni giallo-rosse, di consistenza molle, di odore irritante nettamente acido;

c) Incrostazioni verdi di una fumarola delle lave del 1891;

d) Incrostazioni della solfatara di Pozzuoli,

ma con risultato perfettamente negativo per quanto riguarda la presenza dell'elio.

Dopo aver ripetuto ed esteso le esperienze di Liveing ([1]) sull'impossibilità di poter vedere lo spettro dell'idrogeno nella fiamma del gas ossi-idrogeno ed aver fatto con esito negativo numerose prove con minerali contenenti elio, sia direttamente alla fiamma ed umettati con acidi oppur no, sia impiegando la scintilla elettrica, conclusero che: « gli spettri caratteristici dei gas non possono apparire nelle ordinarie condizioni delle fiamme ».

Ma in un lavoro successivo ([2]) gli stessi Autori, pur considerando la questione come definitivamente chiusa nel senso che « nelle fiamme ordinarie non si rendono visibili gli spettri dei gas « per il solo effetto del calore, e che in caso affermativo vi ha « concomitanza di reazioni chimiche e limitata ad alcuni corpi », tenendo presenti le osservazioni di Watts ([3]) sulle linee dell'idrogeno nella fiamma che si sprigiona dal forno Bessemer e dell'Hartley ([4]) che le confermò con fotografie in cui esse si mostrano rovesciate, prova non dubbia che sono originate nella fiamma stessa; ricordando le considerazioni di Liveing e Dewar ([5]) i quali richiamarono l'attenzione sul fatto che la temperatura di una sostanza, che si trova in una fiamma, può essere elevata oltre la temperatura media della fiamma medesima, se i materiali di questa ed altre sostanze che in essa vengono introdotte subiscono delle trasformazioni chimiche, ritennero « non assolutamente inaccettabile l'i- « dea che questi corpi gassosi in condizioni di combinazione spe-

([1]) Liveing, Note on Plücker's supposed detection of the line-spectrum of hydrogen in the oxydrogen flame. Phil. mag. (5), *34*, p. 371-375 (1892).

([2]) Osservazioni spettroscopiche ad altissime temperature, Gazz. chim. ital., XXXVI, p. II, 561 (1906).

([3]) On the spectrum of the Bessemer flame, Phil. mag. (4), *34*, p. 437 (1867).

([4]) Flame spectra at high temperatures, Phil. trans., *185*, A, pag. 1041, (1894).

([5]) Investigations on the spectrum of magnesium, Proc. Roy. Soc., *44*, p. 241 (1883).

« ciale, in fiamme che posseggano temperature appropriate, pos-
« sano dare spettri di emissione ».

Per cui, dopo aver citato anche il fatto osservato da Thomsen [1] che l'elio, quando si libera da corpi che lo contengono, puó dar luogo a fenomeni di luce e di calore, concludono che « non sembra assolutamente impossibile che il Palmieri abbia po-
« tuto vedere lo spettro dell'elio, benchè essi non siano riusciti
« di ottenere spettri di emissione visibili di altri gas nelle fiamme
« comuni, anche nelle più calde e benchè i loro studî sui prodotti
« vesuviani mai abbiano loro fatto riscontrare la riga dell'elio
« quando si sono messi nelle condizioni precisate dal Palmieri ».

Ad ogni modo, anche volendo accostarsi alla conclusione cosi modificata dei professori Nasini, Anderlini e Salvadori, è ormai fuori dubbio che il Palmieri non dimostrò spettroscopicamente la presenza dell'elio nel Vesuvio [2], non isolò alcun gas, nè indicò la specie mineralogica da cui proveniva, rendendo così impossibile un qualuuque controllo. Anzi, come più sopra venne esposto, ogn tentativo nei citati Autori per riconoscere l'elio nelle sublimazioni del Vesuvio col metodo da lui indicato o sottinteso, ebbe risultato negativo, ed egualmente posso affermare io stesso dopo le numerose prove che ho fatte, operando nel modo indicato dal Palmieri, con sublimazioni od incrostazioni raccolte in diverse epoche ed in differenti località sul Vesuvio.

Nel loro ponderoso lavoro sulle « *Emanazioni terrestri italiane* » [3] i professori Nasini, Anderlini e Salvadori riferiscono (P. II, pag. 34) le ricerche fatte sui gas del Vesuvio e sui gas delle lave e precisamente sui gas provenienti da due emanazioni accessibili del cratere del Vesuvio, raccolti direttamente od ottenuti nel trattamento con acido solforico concentrato di « *poco più di un* « *chilogramma di roccia profondamente alterata con incrosta-* « *zioni superficiali* » e da 400 gr. di « *una massa dura, benchè*

(1) Zeit. f. phys. chem., 25, 112 (1898).

(2) Lo spettroscopio Dubosq a quattro prismi acquistato dal Palmieri il 18 febbraio 1876 e che ora si trova nel nuovo Istituto di Fisica Terrestre diretto dal prof. C. Chistoni, permette di vedere ben distinte l'una dall'altra le D_1, D_2, D_3.

(3) R. Accad. dei Lincei, parte I, anno CCXCIV, serie V (7 febbraio 1897), parte II, anno CCCI, serie V (20 marzo 1904).

« *umidiccia, che rivestiva la roccia al disopra di una fumarola*
« *e presentava varie colorazioni fra le quali predominava il rosso*
« *ed il giallo su fondo bianco grigio* ».

Nella grande tabella del citato lavoro, in cui sono riportate le lunghezze d'onda delle righe ohe presentano gli spettri di questi gas (da pag. 46 a pag. 57), se ne osservano alcune che hanno la stessa lunghezza di onda di quelle dell'elio o vi si accostano come quelle corrispondenti a $\lambda = 493,4$ e $\lambda = 470,3$.

Per comodità del lettore le raccolgo nel seguente quadro:

VESUVIO

Fumarola sulla spaccatura del 1895								Fumarola del cratere		Roccie alterate Spettro				Incrostazioni Spettro		Spettro dell'Elio Lunghezze d' onda secondo Runge e Paschen U. A°.
Prima del trattamento con acqua		Dopo assorbimento con acqua														
		2° e 3° riempimento		1° riempimento Gas con N e H Spettro I		Spettro II e III										
rosso λ (A)	*i*	rosso λ (B)	*i*	azzurro λ (C)	*i*	azzurro λ (D)	*i*	rosso λ (E)	*i*	rosso λ (F)	*i*	azzurro λ (G)	*i*	azzurro λ (H)	*i*	
666,9	8	667,8	8	—		667,8	2	668,0	7	667,8	4	666,9	3	—		6678,1 ! **rosso**
—		—		—		—		—		—		587,5	1	—		D_3 5876,03 !!! **giallo magnifico**
504,8		504,8		—		—		—		504,8		—		504,8	4	5047,82 ***d*** » **verde**
—		—		501,7	6	501,7	7	501,7		—		501,7	5	501,7	2	5015,75 !! **verde molto forte**
—		493,4	1	493,4	6	493,4	4	—		493,4		493,4	4	493,4	1	4922,08 !!! » **fortissimo**
470,3	6	470,3	7	—		—		470,3	7	470,3	7	—		—		4713,28 ! **azzurro forte**
—		447,5	1	447,5	5	447,5	6	—		—		447,5	5	447,5	4	4471,75 !!! » **fortissimo**

Ora basta dare uno sguardo a questo quadro per apprezzare la riserva mantenuta dagli Autori nel dare le loro conclusioni relativamente alla presenza dell'elio nei materiali vesuviani da essi esaminati, e non si comprende perciò come W. Prandtl, autore dell'articolo sull'elio nel Gmelin Kraut's (VII Ediz, Vol. I, part. I, p. 7), abbia potuto scrivere che « *R. Nasini und seine Mitarbeiter* « *fanden Helium in geringerer Menge in einigen vesuvianischen* « *Produkten* » mentre in 7 degli 8 spettri osservati manca precisamente la D_3, $\lambda = 5876.03$, che è la linea caratteristica di questo elemento, e nell'unico nel quale si trova indicata, cioè nello spettro azzurro delle roccie alterate, essa lo è con intensità di 1. che non mi è mai occorso di osservare per rispetto alle altre, ossia:

666.9?	(3)
504,8	(4)
501,7	(5)
493,4	(4)

meno visibili alle pressioni ridotte alle quali hanno sempre operato gli A., fatta eccezione della verde. Anche tenendo conto delle osservazioni di *J. N. Collie e W. Ramsay.* sul comportamento dell'azoto, argo ed elio sotto l'influsso della scarica elettrica (¹), la cosa, per chi legge, non è tanto facilmente spiegabile.

Il chiaro collega Ch. Moureu di Parigi, ben noto per le sue ricerche sui gas nobili delle acque minerali, ha avuto la cortesia di esaminare, dietro mia richiesta, una miscela di argo con $^1/_{19}$ di elio proveniente dalle sorgenti Hôpital del gruppo di Vichy, che era contenuta in un Plücker alla pressione di 4 mm. e nella quale, nello spettro rosso, non si poteva osservare alcuna linea dell'elio, ad eccezione forse nel verde di quella corrispondente a $\lambda = 5047,8$.

Ora, facendo passare la scarica d'intensità nello stesso Plücker, nello spettro azzurro così ottenuto, si rendeva visibile solamente la D_3, ma con intensità 6, e la rossa $\lambda = 6678,1$, con intensità 3.

Data però la grande quantità di aria, che gli autori stessi riconoscono di aver raccolto dalle fumarole, e che è confermata dalle

(¹) Zeitschr. f. physik. Chem., XIX, 701, (1896), Proc. of the Roy. Soc. V. LIX, N 356, p. 257, (1896).

loro stesse analisi, e dato anche l'assorbimento dell'azoto, non si comprende la mancanza della D_3 dell'elio nei loro spettri, riga che si può osservare, come più oltre dimostro, in quantità molto piccole di aria, mentre vi sono quasi sempre la rossa e le verdi.

Per quanto riguarda poi i gas delle roccie alterate, il metodo di espellere l'aria in esse contenuta mediante il vuoto e l'anidride carbonica sviluppata dal carbonato di manganese non venne riconosciuto abbastanza efficace, ed oggi infatti si adopera l'ossigeno prodotto dal permanganato. Ma in ogni caso, anche volendo tenere nel debito conto questa sola osservazione della linea D_3, gli autori non hanno specificato la natura mineralogica delle roccie e delle incrostazioni da essi esaminate, e per questo riguardo dobbiamo pur dire che ci troviamo nello stesso caso della « *sostanza amorfa di consistenza butirrosa*, ecc. » esaminata dal Palmieri, della quale si ignora la composizione chimica e mineralogica.

Sino dal 1895, cioè poco dopo la scoperta dell'argo nell'atmosfera, io avevo manifestato alla Reale Accademia di scienze fisiche e matematiche di Napoli il proposito di ricercare quel gas, nonchè l'elio, nei materiali solidi e gassosi del Vesuvio; tale desiderio però potei soddisfarlo, almeno in parte, solo in questi due ultimi anni cogli speciali sussidi avuti per questo scopo da S. E. il Ministro Rava al quale porgo i dovuti ringraziamenti, e per il fatto che sino dal 1901 l'Istituto da me diretto è in possesso di una macchina per la produzione dell'aria liquida, liberalmente donata dal Sig. G. Forestieri di Roma.

Nei primi tempi per la preparazione dei residui gassosi avevo seguito il noto sistema dell'assorbimento dei gas con sostanze che hanno la proprietà di trattenerli (calce sodata, rame, ossido di rame, calcio, lega liquida di potassio e sodio, ecc), ma ben presto, viste le difficoltà pratiche di raggiungere con questi rapidamente e sicuramente lo scopo, utilizzai l'ammirabile scoperta di Sir James Dewar [1] sul grande potere assorbente per i gas che il carbone.

[1] James Dewar, Nuovi fenomeni a bassa temperatura. Chem. News, Vol. 94, N. 2446, pag. 173. Svolgimento termico e assorbimento di gas con carbone a bassa temperatura (Proc. Roy. Soc. 1904, Chem. News, XC,73).

Produzione di alti vuoti e studi spettroscopici. Separazione dei gas come l'elio, neon e idrogeno dall'aria e altri miscugli di gas. (Roy. Soc. Proc., 1904). Le stesse memorie sono pubblicate negli Annales de Chimie et de Phys.

raffreddato alla temperatura dell'aria liquida, possiede e del vario coefficiente di assorbimento che mostra a seconda della loro natura e della sua provenienza.

Infatti mentre i gas comuni vengono in tali condizioni assorbiti in quantità notevoli, l'elio lo è solamente in piccola parte e può esser perciò separato e spettroscopicamente riconosciuto anche in quantità molto esigua, essendo così tolta la inibizione spettrale degli altri gas, fra cui quella dell'azoto che lo nasconde anche se contenuto nella proporzione di $^1/_3$ nella miscela, come dimostrarono Collie e W. Ramsay.

Siccome alcune prove fatte col carbone di còcco, preferito fra gli altri dal Dewar, mi avevano mostrato una disuguaglianza d'azione dello stesso, e non avendo trovato nella letteratura dati nè comparabili, nè abbastanza precisi sul coefficiente di assorbimento e di degasamento delle più comuni varietà di carboni alla temperatura dell'aria liquida, così ho creduto, in via preliminare, di intraprendere insieme al mio assistente, Dott. Gennaro Magli, uno studio sistematico su di essi onde vedere quali specie, operando sempre nello stesso modo, presentassero tale proprietà in massimo grado ed in quali condizioni questo si potesse raggiungere.

Le ricerche ebbero per oggetto due distinte categorie di carboni: una proveniente dai pericarpi sclerosi del cocco (cocus nucifera), albicocco (prunus armeniaca), ciliegio (prunus cerasus), carrubo (ceratonia siliqua), l'altra dal legno dei tronchi e rami di fillirea (phillyrea media), grevillea (grevillia robusta), bosso (buxua sempervirens), kaki (diospyros kaki), castagno (castanea vesca), pioppo (populus nigra), prugno (prunus virginiana), robinia (robinia pseudo-acacia), abete (abies alba), noce (juglans regia), pino (pinus rigida).

La carbonizzazione venne effettuata in bagni di sabbia portati ad alta temperatura, e dopo il carbone venne lavato ripetutamente, a caldo, con acqua distillata e quindi seccato nella stufa ad aria. Di tali carboni se ne è determinata la densità per studiare l'influenza che questa avesse nel fenomeno dell'assorbimento e del degasamento.

VIII serie, III, (1904), p. 1, Sur l'occlusion des gas par le charbon de bois aux basses températures et sur le dégagement de chaleur qui l'accompagne, p. 12, Séparation directe, sans liquéfaction, des gas les plus volatiles de l'air.

Per studiare tale fenomeno i carboni si rinchiudevano in cilindri di vetro resistente chiusi da un lato e dall'altro fortemente tappati. Due tubi di vetro, uno per l'assorbimento e l'altro pel degasamento, attraversavano il tappo ed erauo muniti esternamente di rubinetti.

Il gas adoperato fu l'aria, la quale, prima di venire assorbita dal carbone, si lasciava passare sull'acido solforico e sulla potassa onde privarla del vapor d'acqua e dell'anidride carbonica, i quali, avendo una temperatura di solidificazione superiore a quella dell'aria liquida, avrebbero formato sulla superficie del carbone uno strato solido, tale da sospenderne le proprietà assorbenti. Il tubo di svolgimento immetteva in un cilindro graduato ripieno di uua soluzione satura di cloruro di sodio e capovolto su questa. Benchè occorressero molte ore, e per certi gas perfino alcuni giorni, perchè l'assorbimento fosse completo, nelle ricerche col D.r Magli limitammo il tempo durante il quale esso si effettuava, a 15 minuti, perchè, date le piccole dimensioni dei nostri apparecchi ed anche la piccola quantità di carbone in essi contenuta (non maggiore di 5 gr.), la temperatura dell'aria liquida veniva subito raggiunta. Inoltre, com'è risaputo, protraendosi il contatto di una miscela di gas col carbone, questo alla fine non li assorbe più nelle proporzioni con le quali si trovano nel miscuglio, e queste premeva che non variassero in alcuna guisa.

Nel degasamento prodotto in una stufa cilindrica a doppia parete, il carbone era portato gradatamente sino alla temperatura di 550°.

Operando sempre nello stesso modo per tutte le varietà di carbone, e facendo per ognuna tre determinazioni con tre campioni diversi, prelevati dalla stessa massa, si sono ottenuti come medie i valori che, nella tavola seguente, sono disposti a partire dal maggior rendimento per ogni cm³ di carbone. Da questa tavola si vede ohe, meglio del carbone di cocco, si presta di più *quello dei noccioli di ciliegie* per l'assorbimento dei gas a bassa temperatura.

Carbone di	Volume di 1 gr.	Densità	Quantità di gas sviluppato per cm³ di carbone da — 192° a + 550°
Ciliegio (noccioli) . . .	0,6100	1,6393	cm³ 280.1
Cocco (legno della noce).	0,6898	1.4497	» 251.8
Fillirea (rami)	0,6680	1,4970	» 222.4
Grevillea (rami)	0,6951	1,4[illegible]83	» 212 7
Abete (tronco)	0,8403	1,1901	» 199.5
Castagno (tronco) . . .	0,7690	1.3000	» 186.3
Bosso (tronco).	0,7046	1,4192	» 138,5
Kaki (rami).	0.7464	1,3398	» 134.5
Pioppo (tronco)	0.7733	1,2802	» 134,1
Prugno (rami)	0,8031	1.2359	» 133.0
Carrubo (semi)	0.6145	1,6274	» 131.5
Albicocco (noccioli) . .	0,7146	1.3994	» 129.5
Noce (tronco).	0.7615	1.3132	» 118,6
Pino (tronco)	0.7626	1,3114	» 111.1
Robinia (rami)	0.8184	1.2218	» 99,9
Bosso (rametti)	0,8512	1,4192	» 92,4

Il modo di preparazione del carbone influisce sul coefficiente di assorbimento dei gas [1] perciò, per quanto riguarda quello dei noccioli di ciliegie, ecco quali sono le condizioni più adatte per la sua preparazione: Dapprima i noccioli si mettono a macerare per qualche giorno nell'acqua per privarli completamente di quelle porzioni di endocarpo che restano spesso attaccate, quindi si lavano accuratamente, si fanno seccare e si spaccano per metà sopra il taglio di uno scalpello, battendovi sopra con un martellino e

[1] P. A. Favre, C. R., t. 39, p. 728 (1854).

separando nello stesso tempo la mandorletta che non serve. Questi mezzi gusci così ottenuti si dispongono in una capsula di ferro e si ricoprono di sabbia ben pulita, nella quale si fanno dei forellini, e si riscalda gradatamente con una forte lampada Allorchè non escono più vapori dalla sabbia, ciò che avviene dopo qualche ora, il carbone è pronto, e lo si separa dalla sabbia stessa con uno staccio metallico e gli si dà un'ultima calcinazione in un crogiuolo di nikel pieno e ben coperto. Ciò fatto, lo si lava a caldo per qualche giorno di seguito con acqua distillata ed in ultimo lo si fa asciugare in una stufa ad aria.

Apparecchi per la ricerca dell' Elio.

Gli apparecchi per la ricerca dell'elio, che io stesso ho costruito, dovendo soddisfare alle condizioni di esser semplici, facilmente ma-

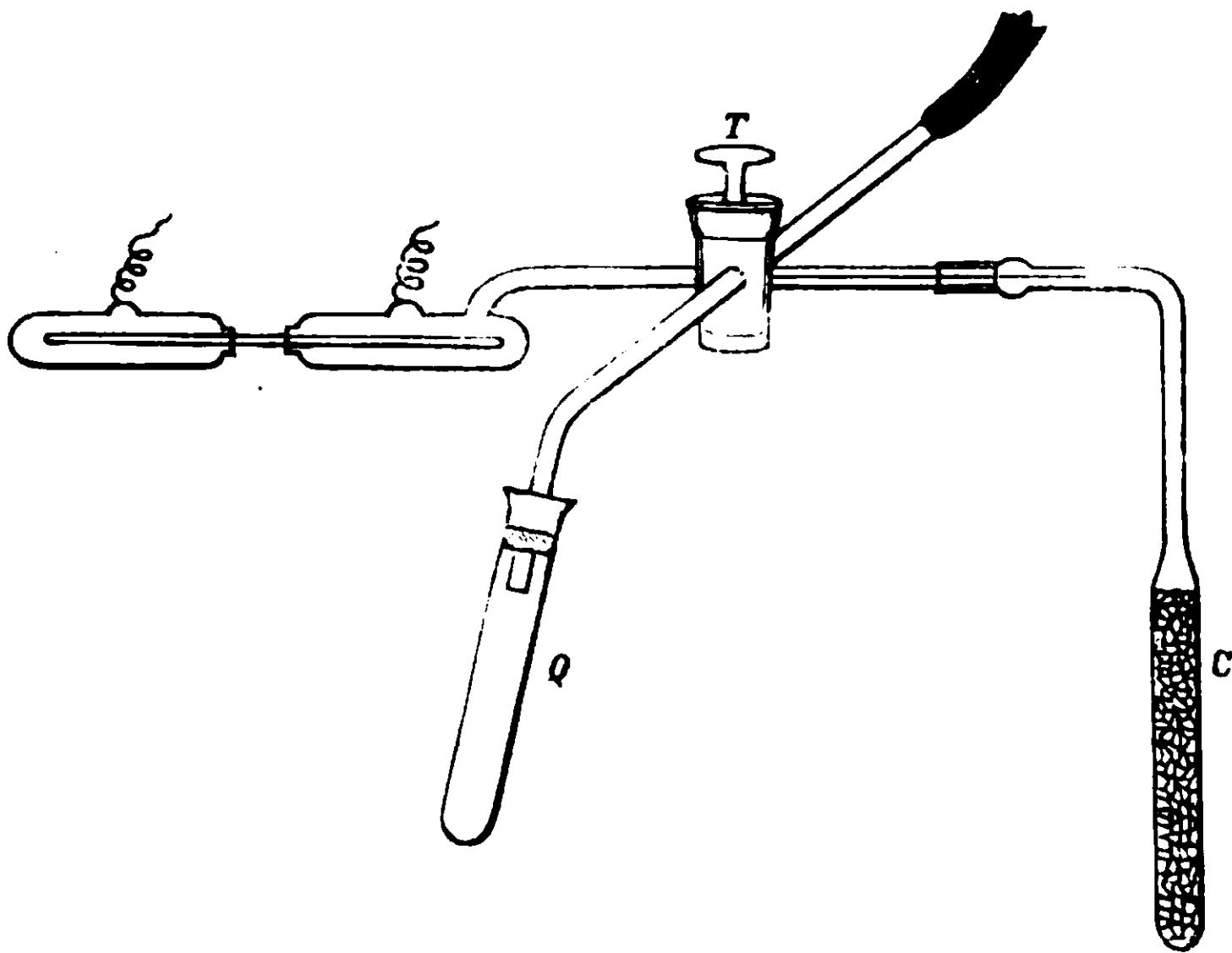



Fig. 1.

neggiabili, molto sensibili, e tali da poter raggiungere rapidamente lo scopo, furono oggetto di numerose e pazienti prove. Come quasi sempre avviene, da forme più complicate sono mano mano arrivato alle più semplici, togliendo tutto ciò che era superfluo e perfezionando le parti essenziali. Ho ottenuto così un apparecchio (fig. 1) che mi pare soddisfi alle condizioni indicate e che può fa-

cilmeute esser messo insieme in laboratorio, riunendo colle opportune saldature od anche con masticature le diverse parti, che sono le seguenti:

I. *Un tubo di quarzo Q* nel quale vengono scaldati pesi noti di minerali o di roccie opportunamente polverizzati, introdotti senz'altro nel tubo se sono infusibili, od in caso contrario messi in un ditalino di platino, il quale protegge il tubo stesso dalla loro azione e lo fa durare più a lungo.

Quando si vogliono studiare gas naturali o già in precedenza separati dai minerali o dalle roccie, il tubo di quarzo viene sostituito da un piccolo recipiente R (fig. 2), di volume noto, chiuso

Fig. 2.

mediante due rubinetti a perfetta tenuta, e nei quale il gas è introdotto per spostamento od altrimenti. Questo recipiente può venire sostituito anche da una pipetta a gas

II. *Un tubo di vetro poco fusibile C* che contiene i noccioli di ciliegie carbonizzati, uniformemente distribuiti, e nella parte superiore coperti con un piccolo batuffolino di amianto.

III. *Un tubo di Plücker,* avente un capillare interno della lunghezza di 16-20 cm., e disposto orizzontalmente per modo che la scarica viene osservata sotto tale spessore, ciò che rende molto sensibile l'osservazione.

Il tubo di Plücker, mediante saldatura. ed il tubo C per mezzo di una fine smerigliatura, sono uniti coi due tubi opposti di un rubinetto a tre vie T, a serbatoio di mercurio, e che porta due altri tubi a croce coi precedenti, uno dei quali un po' più lungo degli altri comunica, nel modo che dirò in seguito, col tubo di quarzo, col recipiente a gaz o colla pipetta a gaz, mentre il quarto tubo è masticato ad un tubo di gomma molto spesso che porta un rubinetto a tre vie comunicante con una pompa *Geryk*, oppure, ciò che è meglio, con una *Gaede* messa in moto da un piccolo motore elettrico, le quali servono per fare il vuoto nell'apparecchio.

Quando si sperimenta con minerali o con roccie che forniscono acqua nel riscaldamento è necessario che questa venga assorbita, poichè, in caso diverso, si congela nel tubo a carbone, o sui noccioli stessi, ed impedisce il loro regolare funzionamento.

Serve opportunamente allo scopo un piccolo serbatoio S (fig. 3), saldato inferiormente al tubo che immette i gas nell'apparec-

chio in prossimità del tubo di quarzo, e nel quale si introduce anidride fosforica, potassa caustica, ecc., a seconda dei casi.

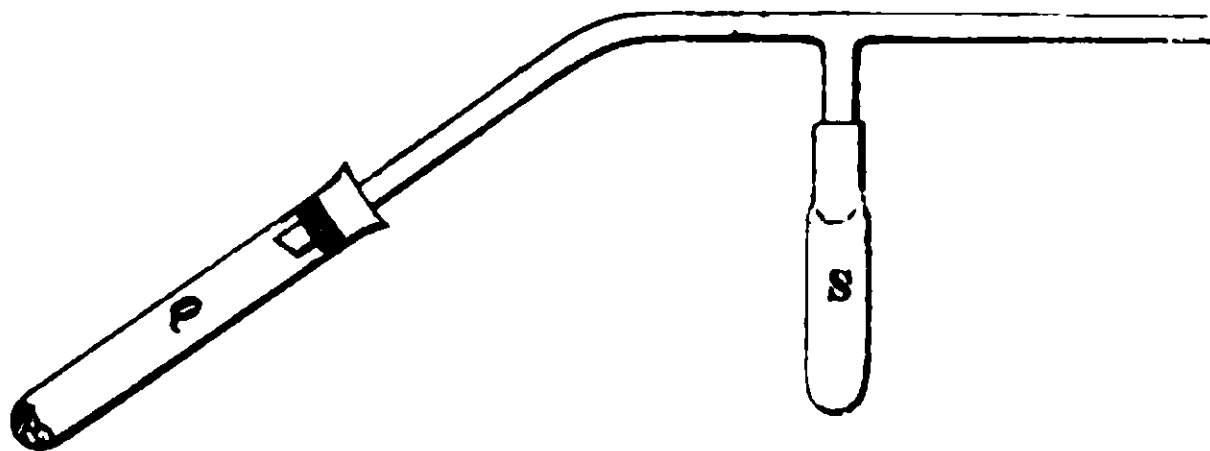



Fig. 3.

In mancanza di questa appendice si può anche riempire in modo conveniente colle citate sostanze un lungo tubo A (fig. 4)

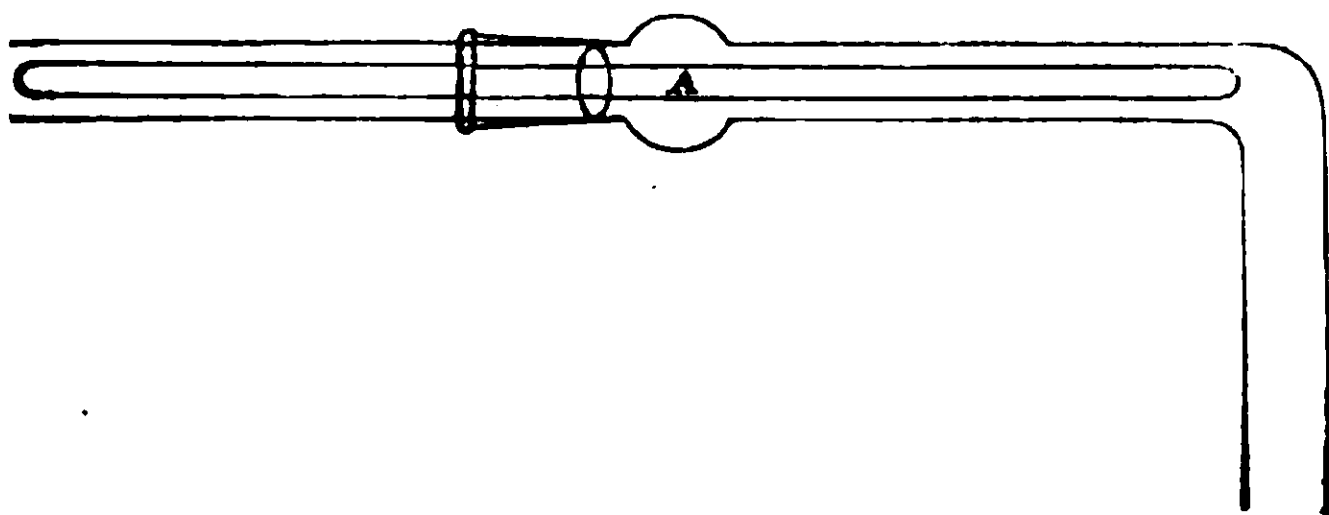



Fig. 4.

che si introduce in quello laterale smontabile, per diminuire il volume interno dell'apparecchio e che è in comunicazione col tubo a carbone, il quale deve avere un diametro sufficiente per lasciar passare i noccioli di ciliegie carbonizzati, quando occorre di cambiarli. Allorchè si sperimenta con minerali che contengono molta acqua, in luogo di adoperare sostanze disidratanti, è meglio far solidificare l'acqua sviluppata nel riscaldamento in un tubo (fig. 5) che s'immerge nell'aria liquida, e che è collocato al posto del tubicino per l'anidride fosforica. Questo tubo compie anche l'ufficio di fermare la polvere fina che vien lanciata dalla sostanza durante la calcinazione. Per questa ragione i minerali che forniscono acqua debbono essere scaldati dapprima molto lentamente e portati al rosso, per il tempo occorrente, solo verso la fine.

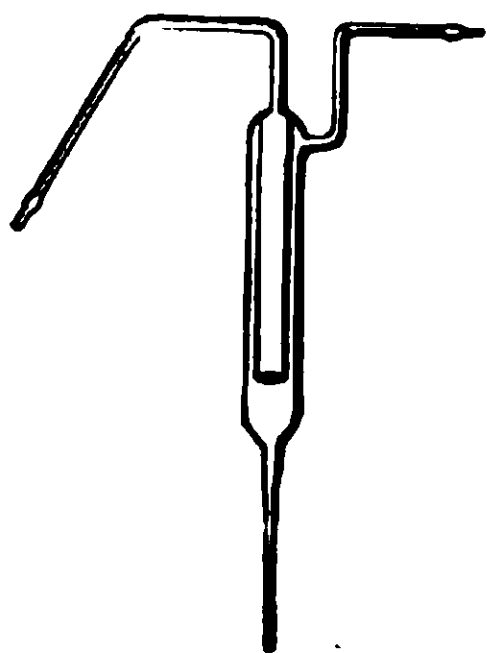



Fig. 5.

Funzionamento dell'apparecchio.

Per la ricerca dell'elio bisogna evitare assolutamente che penetri nel tubo di Plucker una quantità purchessia di aria, la quale, anche in traccie molto piccole, si manifesta colla comparsa nello spettro delle righe del neo. Infatti Rutherford e Royds in un recente lavoro ([1]) hanno potuto osservare la linea gialla di questo gas dopo la introduzione di $^1/_{15}$ di cm^3 di aria nell'apparecchio che loro serviva per lo studio dell'azione dell'emanazione del radio sull'acqua.

Ora, secondo i dati di Ramsay, $^1/_{15}$ di cm^3 di aria contiene 1 milionesimo di cm^3 di neo. Con $^2/_{15}$ di cm^3 di aria gli A. ne vedevano le righe rosse e con $^1/_5$ di cm^3 lo spettro quasi completo e molto brillante.

Nei limiti, che più oltre indicherò, la penetrazione di aria può permettere la visione anche della linea gialla dell' elio, falsando così i resultati della ricerca. Ora, i punti di penetrazione dell'aria nell'apparecchio, data la sua costruzione non possono essere che il rubinetto centrale a tre vie, oppure le congiunzioni del tubo di quarzo col tubo di entrata dei gas nell' apparecchio stesso e del tubo a carbone, nel caso che questo non sia saldato addirittura all'apparecchio.

Essendo il rubinetto centrale di ottima fattura *(Müller-Uri)* ed a tenuta del vuoto catodico in ogni sua posizione, la penetrazione dell'aria non può avvenire che per le congiunzioni del tubo di quarzo e del tubo a carbone. e queste furono perciò oggetto di lunghe e pazienti prove per farli tenere perfettamente.

Non essendo stato possibile di saldare il vetro col quarzo, nè direttamente, nè per interposizione di silicati metallici o di leghe, che in generale non aderiscono alle pareti, ed il tubo a carbone dovendo essere smontabile, dovetti ricorrere ai soliti mastici con risultati più o meno buoni.

Finalmente raggiunsi l'intento adattando al tubo di vetro dell'apparecchio un buon tappo di gomma rossa che immergevo con qualche sforzo nel tubo di quarzo stesso. sino a due o tre centimetri dal bordo, e riempivo lo spazio vuoto con una miscela di cera vergine e colofonia abbastanza calda, e per quanto riguardava la congiunzione a fine smeriglio dell'apparecchio col tubo

([1]) Le Radium, T. VI, n. 1, pag. 10 (1909).

a carbone la masticavo esteriormente colla stessa miscela. Tali chiusure, potendo mantenere il vuoto catodico per parecchie ore, furono adottate e me ne servii senz'altro lungo tutto il lavoro.

Ciò premesso, ecco come veniva eseguita la ricerca dell'elio nei minerali:

Prova in bianco. — Prima di cominciare una serie di ricerche, specialmente con un apparecchio nuovo, è mestieri di provarlo in bianco. Perciò mentre si estrae l'aria dapprima con una buona pompa a caduta di acqua e poi con una *Gaede*, si immerge il tubo contenente il carbone in un manicotto di ferro che si scalda con una fiamma Bunsen, avendo cura che il tubo di vetro non tocchi nè il fondo, nè le pareti. Trascorsa almeno un'ora, si toglie la fiamma, ed in seguito anche il manicotto, in modo che il raffreddamento si raggiunga lentamente, completandolo verso la fine coll'avvolgere il tubo stesso con carta bibula bagnata di acqua fredda. Dopo ciò si gira il rubinetto per escludere l'azione della pompa e si immerge poco a poco il tubo a carbone in un cilindro di Dewar contenente aria liquida e si osserva contemporaneamente, mediante lo spettroscopio, il comportamento della scarica nel tubo di Pliicher.

Nel primo tempo si vede lo spettro scannellato dell'azoto colle tre righe principali dell'idrogeno e talvolta anche lo spettro del mercurio che proviene sia dalla Gaede, sia dal rubinetto centrale, quando nel suo serbatoio si mette del mercurio. Raffreddando però successivamente il carbone sino a — 192°, l'azoto viene assorbito ed appaiono numerose le righe dell' argo e le rosse del neo, che durano sino a che il vuoto catodico non viene raggiunto.

A questo punto se nel gas residuale del Pliicker vi sono traccie anche minime di elio, si vede distintamente la D_3 in prossimità alle due linee del sodio, che in generale non mancano. In caso diverso vuol dire che il carbone è stato ben degasato e che non fornisce più l'elio che ha assorbito in precedenti operazioni. Con un riscaldamento di un'ora, come è stato indicato, questo non avviene mai.

Per assicurarsi poi che il tubo di quarzo mantiene perfettamente il vuoto e non è permeabile al calor rosso, lo si riscalda con un becco Meker, senza il minerale, per circa dieci minuti.

Di regola, in principio del riscaldamento, ricompaiono le righe dell'azoto, quelle dell' argo e del neo, per la piccola quan-

tità d'aria che aderisce alle pareti del tubo, ma fuggevolmente. poichè si tratta di minime traccie che vengono subito assorbite dal carbone. Non rimangono nello spettro che le linee dell'idrogeno, del mercurio. e talvolta quelle del sodio quando il vuoto catodico è raggiunto, ma mai la D_3 dell'elio, se il tubo di quarzo è di qualità buona e non è avariato. I tubi di quarzo opaco, per la loro particolare struttura sono talvolta permeabili e non servono generalmente per queste ricerche.

Prova col minerale.

Girato il rubinetto a tre vie, in modo che il tubo a carbone resti chiuso, e fatta rientrare lentamente l'aria nell'apparecchio si scalda l'estremità superiore del tubo di quarzo con una fiammella in modo da fondere il mastice solo nella parte che è a contatto colla parete interna del tubo, il quale si toglie allora dal tappo con un semplice movimento circolare e si lava con alcool caldo nel quale il mastice è solubile.

Dopo pulito e calcinato vi si introduce il minerale polverizzato in un mortaio di Abich e passato attraverso un setaccio assai fine. E' meglio non far uso nella triturazione di un mortaio d'agata, producendo tale operazione perdita di elio secondo le osservazioni di Moss (1), di Morris W. Travers (2) e di J. A. Gray (3). Poscia il tubo contenente il minerale si riadatta al tappo dell'apparecchio colandovi al disopra il mastice, come si è detto.

In seguito si ripetono le operazioni precedentemente indicate e si osserva lo spettro residuale dei gas svolti. immergendo più o meno il carbone nell'aria liquida. Un criterio sicuro. che l'operazione è stata fatta esattamente, lo si ha dalla mancanza della linea gialla del neo (5852. 6) la quale, in caso di infiltrazione di aria, precede la D_3 dell'elio.

Dopo alquante operazioni, ed a seconda della natura dei minerali riscaldati, alcuni dei quali svolgono acido fluoridrico, il tubo di quarzo diventa opaco e si deteriora per la formazione di piccole fenditure che lo rendono inservibile. Per proteggerlo, e quindi per mantenerlo più a lungo, conviene mettere i minerali, come ho già detto, in un ditalino di platino, ehe si introduce nel tubo di quarzo stesso.

(1) Roy. Dublin Soc. Proc., II, 8.
(2) Nature, 12 genn., 1905.
(3) Roy. Soc. Proc. A., 82, 301-306 (1909).

Spettroscopio adoperato e rappresentazione dei risultati.

Lo spettroscopio che servì a queste ricerche è stato un mediocre strumento di A. Krüss di Amburgo, a due prismi, con scala e piattaforma graduata. Per la perfetta collimazione all'infinito del canocchiale e della fenditura, ho dovuto accorciare il tubo collimatore di quasi un centimetro, e, messa a fuoco anche la scala, ottenni un apparecchio che servì molto bene per questo genere di ricerche, poichè dava uno spettro luminoso, nitido ed abbastanza lungo. La scala è graduata da 0 a 50 coi seguenti riferimenti:

H (α)	divisione della scala =	6,83	λ =	6562.1	U. A^0.
Na (D_1)	»	10.14	»	5896	
Na (D_2)	»	10,17	»	5890	»
He (D_3)	»	10,25	»	5876	»
Ne (D_5)	»	10,40	»	5852,6	»
H (β)	»	18,97	»	4861,5	»
H (γ)	»	27,30	»	4102,8	»

Per esprimere l'intensità relativa delle diverse righe dell'elio, mi valsi per ora dei segni: ddd per le righe sfumate; dd per le deboli; d per le debolissime; ! per le distinte; !! per le brillanti; !!! per le splendenti. Questa notazione, che ha un valore puramente relativo, fornisce nondimeno, data, come vedremo, la sensibilità dell'apparecchio da me costruito, un criterio abbastanza esatto per giudicare le proporzioni nelle quali esso è contenuto nei vari minerali, tenendo sempre presente che secondo Strutt [1], mediante il calore, viene liberata solo la metà dell'elio, come avviene infatti nella cleveite e minerali affini [2].

A questi saggi qualitativi e preliminari faranno seguito, in un successivo lavoro, determinazioni quantitative dell'elio nei diversi minerali, avendo già per queste costruito uno speciale apparecchio ed iniziata ormai qualche prova.

Intanto ecco i risultati ottenuti nella ricerca dell'elio colla *euxenite* di Arendal (Norvegia):

[1] Le Radium, T. V, N. 7, pag. 203 (Luglio 1908).
[2] D. M. W. Travers, Proc. of. the Roy. Soc. LXIV, p. 141. (1899).

INDICAZIONI	Quantità di euxenite mmg.	Lunghezza d'onda delle linee osservate nello spettro dell'elio — *Runge* e *Pasch*						
		7065,64	6678,1	5876,03 D_3	5047,82	5015,75	4922,08	4713,2
Euxenite pura	100.00	!	!!	!!!	!	!!!	!!	!!
Mgr 1000 misc. di euxenite e sanidinite contenente	1,00	—	!!	!!!	!	!!!	!!	.
» 500 » »	0.50	—	!!	!!!	!	!!!	!!	!
» 200 » »	0,20	—	d	!!	d	!!	!	
» 100 » »	0.10	—	ddd	!	d	!	d	.
» 50 » »	0,05	—	—	d	—	—	—	—

Segue Lunghezze d'onda delle linee osservate nello spettro dell'elio — *Runge* e *Paschen*

4471,75	4437,75	4388,11	4169,12	4143,91	4121,06	4026,43	3964,96	3888,5
!!!	!	!	!	!!	!!	!!	!	!!!
!!	—	!	?	?	?	—	—	—
!!	—	!	?	?	?	—	—	—
!	—	!	—	—	—	—	—	-
d	—	d	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—

(¹) Tale linea non è tra quelle determinate da Runge Paschen e riportate negli Ann. de Chi de Phys., t. **13**, VII serie, p. **465** (**1898**): essa venne misurata direttamente collo spettromet lger a tamburo.

Ora, secondo R. J. Strutt, l'euxenite della località indicata sviluppa col calore cm^3 0,73 di elio per grammo, vale a dire che:

mgr.	1000	di euxenite	sviluppano	mm^3	730	di Elio.
»	1	»	sviluppa	»	0,73	»
»	0,1	»	»	»	0,073	»
»	0,05	»	»	»	0,0365	»

quindi con sicurezza l'apparecchio può riconoscere *73 millesimi di millimetro cubo di elio*, non volendo prendere come estremo limite di visibilità la riga avvertita con mgr. 0,05 di minerale.

Analoghe prove vennero fatte con una miscela all'1 per 1000 di torianite. Il limite estremo al quale era ancora percepibile la D_3 dell'elio corrispondeva ad $^1/_{20}$ di mgr. di minerale! [1].

Devo ancora aggiungere che il massimo di sensibilità dell'apparecchio viene raggiunto allorchè il carbone è già stato usato in precedenti esperienze. Infatti, come è risaputo dalle ricerche del Dewar [2], il carbone alla temperatura dell'aria liquida assorbe an-

[1] Mentre stavo costruendo i miei apparecchi per la ricerca dell'elio, comparve un lavoro del sig. Bordaa di Parigi sulle « Recherches de faibles quantités d'hélium dans les minéraux » [3] nelle quali l'A. si serve di un apparecchio fondato sullo stesso principio dell'assorbimento dei gas col carbone alla temperatura dell'aria liquida, che mi pare non si raccomandi per semplicità e non offra sufficiente garanzia contro la penetrazione dell'aria quantunque l'A. dichiari che bastino le congiunzioni di gomma per mantenere il vuoto occorrente.

Adoperando il tubo di Plücker in posizione verticale l'A. non raggiunge una grande sensibilità, poichè egli si accontenta di riconoscere l'elio in 1-2 mgr. di un minerale ricco di questo elemento.

Questa limitata sensibilità del suo apparecchio, in un successivo lavoro: « Recherche de l'hélium dans les minerais contenants urane » [4] gli ha fatto dire che « Les minéraux dans lesquels les sels d'urane sont nettement définis ou cristallisès, ne dégagent pas d'hélium : tel est le cas de la torbernite, de l'autunite de Saint Symphorien, et de la carnotite de Californie. »

Io non ho potuto avere sin qui a mia disposizione che la carnotite di S. Miguel Co Colorado, ma in gr. 3 di questa, assorbendo opportunamente con anidride fosforica l'acqua che abbondantemente si sviluppa, ho osservato abbastanza nettamente alcune linee dell'elio.

Ma poichè la carnotite e la torbernite sono minerali di origine recente, e poichè in essi anche l'elio dovrebbe essersi recentemente prodotto, ritornerò in altra occasione sopra questo interessante argomento, ripetendo opportunamente le prove con questo e con altri minerali.

[2] Comp. Rend., t. CXXXIX, p. 361 (1904).

[3] Comp. Rend., t. CXLVI, n. 12, p. 68 (1908).

[4] Comp. Rend., t. CXLVI, p. 896 (1908).

che una certa quantità di elio, per quanto piccola rispetto a quella degli altri gas, ed occorre quindi che, per rivelare le quantità molto tenui che possono eventualmente essere contenute nei minerali o nei gas, esso si trovi in uno stato tale di saturazione da non trattenerlo in modo durevole, pur non cedendo per suo conto quella quantità molto esigua che rimane anche dopo un prolungato e fortissimo degasamento.

Ricerca dell'elio nell'aria.

Vista la grande sensibilità raggiunta nella ricerca dell'elio nei minerali coll'apparecchio da me costruito ho pensato che convenisse determinare con esso il volume minimo di aria in cui si poteva riconoscere la linea D_3 dell'elio, sia per togliere il dubbio che nei gas provenienti dai minerali la eventuale presenza di questa linea dipendesse da quelle tenui quantità di aria che agli stessi aderisce, anche facendo un buon vuoto, sia anche per contribuire alla soluzione di una questione non ancora ben definita, come quella della quantità di elio contenuta nell'atmosfera.

Come è noto Kayser [1] dopo aver constatata la presenza dell'elio nelle sorgenti di Wildbad (*Foresta Nera*), lo cercò nell'aria di Bonn ed affermò che esisteva in quantità minima. S. Friedländer annunciò egualmente di aver osservato altre linee dell'elio oltre la D_3 nello spettro dell'argo separato dall'aria atmosferica.

Lord Rayleigh e sir W. Ramsay in seguito a quelle comunicazioni lo cercarono più volte, e con molta cura, nell'aria senza riuscire in quell'epoca, come essi stessi asseriscono, a trovarlo [2].

Ma Sir J. Dewar, nelle sue ricerche sul limite di pressione che poteva raggiungersi coi diversi gas mediante il loro assorbimento con carbone raffreddato coll'aria liquida [3], avendo fatta la singolare osservazione che nel Plücker che li conteneva la fase della fosforescenza non poteva raggiungersi nè coll'idrogeno, nè col neo e neppure coll'elio, immaginó un apparecchio [4] col quale questi gas potevano riconoscersi dopo aver assorbito gli altri com-

(1) Chem. Zeit., *19*, 1540 (1895).

(2) Ann. de Chim. et de Phys., VII Serie, t. XIII p. 447 (1898). Vedi anche W. Ramsay « Les gas de l'Atmosphère », Paris, Carré et Naud, Editeurs, 1898.

(3) Comp. Rend., CXXXIX, p 261, Luglio 1904.

(4) Ann. de Chim. et Phys VIII serie, t. III, p. 17, 1904.

ponenti dell'aria. Con 200 cm^3 di questa e 15 gr. di carbone di legno, raffreddato con aria liquida, egli potè osservare non solo le righe C ed F dell'idrogeno, la riga gialla ed alcune delle righe aranciate del neo, ma anche la riga gialla e le verdi dell'elio.

Nel residuo di un litro d'aria egli potè inoltre vedere tutte le righe dell'elio al polo positivo; la riga gialla del neo e la verde dell'elio erano però le sole ben distinte, mentre al polo negativo si scorgevano altrettanto bene le righe gialle del neo, quelle dell'elio e la riga F dell'idrogeno ([1]).

Questa brillante esperienza di Dewar non poteva però dare indicazioni al mio caso, epperò avendo sostituito al tubo di quarzo un piccolo recipiente della capacità di cm^3 1,784, munito di due rubinetti a perfetta tenuta (Vedi Fig. 2 pag. 448), disposto l'apparecchio come se si trattasse di ricercare l'elio in un minerale, vi introdussi tante volte l'indicato volume di aria fino a raggiungere cm^3 151,64, osservando ogni volta lo spettro del gas che rimaneva nel Plücker dopo avvenuto l'assorbimento mediante il carbone raffreddato coll'aria liquida.

Il risultato di questa esperienza, che durò senza interruzione circa 24 ore, è raccolto nella seguente tabella:

([1]) Nel vol. V del 2º suppl. del Wurtz, edito nel 1906, questa esperienza del Dewar non è ricordata. Gli A. dell'art. sull'Hélium dicono: « D'ailleurs la présence de l'hèlium dans l'atmosphère n'est pas demontrée ».

Limile e successione di visibilità d

Aria introdotta nell'apparecchio cm³	Linee oss						
	7065,64	6678,1	5876,03 D$_3$	5047,82	5015,75	4922,08	471
1,784	—	—	—	—	—	—	—
3,568	—	—	dd	—	—	—	—
5,352	—	—	d	—	—	—	—
7,136	—	—	d	—	ddd	—	—
8,920	—	—	d	—	dd	—	—
10,704	—	—	d	—	dd	—	—
12,488	—	—	!	—	dd	—	—
14,272	—	—	!	ddd	d	—	—
16,056	—	—	!	dd	d	—	—
17,840	—	—	!	d	d	ddd	—
19,624	—	—	!!	d	d	d	—
21,408	—	—	!!	d	d	!	—
23,192	—	—	!!	d	!	!	—
24,976	—	—	!!	!	!	!	—
26,760	—	—	!!!	!	!	!	—
28,544	—	—	!!!	!	!	!	—
57,088	—	—	!!!	!!	!!!	!!	ddd
60,656	—	—	!!!	!!	!!!	!!	!
62,440	—	—	!!!	!!	!!!	!!	!
64,224	—	—	!!!	!!	!!!	!!	!
76,712	—	—	!!!	!!	!!!	!!	!

ell'aria di Napoli (*R. Università*).

elio					OSSERVAZIONI
.o					
8.11	4169,12	4143,91	4121,06	4026,43	
—	—	—	—	—	Si vedono le linee del neo nel rosso; la gialla ($D_5 \lambda = 5852,6$) è appena visib.
—	—	—	—	—	Spettro più visibile del neo, netta la D_5.
—	—	—	—	—	Più visibile la D_5 del neo.
—	—	—	—	—	»
—	—	—	—	—	»
—	—	—	—	—	»
—	—	—	—	—	La D_5 del Ne è più visibile della D_3 dell'He.
—	—	—	—	—	»
—	—	—	—	—	»
—	—	—	—	—	»
—	—	—	—	—	»
—	—	—	—	—	»
—	—	—	—	—	»
—	—	—	—	—	»
—	—	—	—	—	Ugualmente brillanti la D_3 dell' He e la D_5 del Ne.
—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	
!	—	—	—	—	
!	—	ddd	—	—	
!	—	ddd	—	—	Con la fenditura dello spettroscopio molto aperta si svela la linea 6678,1.

Limite e successione di visibilità d

Aria introdotta nell'apparecchio cm³	Linee osse						
	7065,64	6678,1	5876,03 D$_3$	5047,82	5015,75	4922,08	471
78,496	—	ddd	!!!	!!	!!!	!!	!
83,848	—	dd	!!!	!!	!!!	!!	!
87,416	—	d	!!!	!!	!!!	!!	!
90,984	—	!	!!!	!!	!!!	!!	!
92,768	—	!!	!!!	!!	!!!	!!	!
94,552	—	!!!	!!!	!!	!!!	!!	!
101,688	—	!!!	!!!	!!	!!!	!!	!
115,960	—	!!!	!!!	!!	!!!	!!	!!
121,312	—	!!!	!!!	!!	!!!	!!	!!
151,640	—	!!!	!!!	!!	!!!	!!	!!
?	!!!	!!!	!!!	!!	!!!	!!	!!
?	!!!	!!!	!!!	!!	!!!	!!	!!

Elio					OSSERVAZIONI
…38,11	4169,12	4143,91	4121,06	4026,43	
!	—	ddd	—	—	
!	—	ddd	—	—	
!	—	ddd	—	—	
!	—	ddd	—	—	
!	—	ddd	—	—	
!	—	ddd	—	—	
!	—	dd	—	—	
!	dd	d	—	—	
!	d	!	—	—	
!	!	!	—	—	
!	!	!!	—	—	Non presentando lo spettro più alcuna variazione, si è fatta entrare l'aria in gran quantità fino a che il carbone poteva mantenere il vuoto.
!	!	!!	—	—	Isolato il tubo di Plücker e degasato il carbone col riscaldamento si è fatta entrare nuovamente l'aria in gran quantità nell'apparecchio.

Dalla precedente tabella appare dunque che la linea D_3 dell'elio può esser constatata in soli cm³ 3,5 di aria, ed è presumibile che con qualche ulteriore miglioramento dell'apparecchio e con uno spettroscopio più luminoso tale linea si possa scorgere anche in un più piccolo volume d'aria.

Ora data la possibilità di poter fare in questo modo osservazioni assai sensibili ed in maniera relativamente facile, l'apparecchio potrà probabilmente servire mediante opportuni confronti cogli spettri forniti da quantità note di elio, a determinarlo quantitativamente in campioni d'aria prelevati in località ed altitudini le più diverse, raggiungendo così lo scopo di portare un contributo all'interessante problema della distribuzione e variabilità del contenuto in elio nelle diverse regioni dell'atmosfera e *specialmente nei gas che si sviluppano dai vulcani*. Ma di ciò spero di potermi occupare in seguito.

Intanto, riconosciuto che coll'apparecchio e collo spettroscopio da me adoperati non si poteva osservare la linea gialla dell'elio in meno di cm³ 3,5 di aria, ho determinato il volume di gas che in mezz'ora di calcinazione nel tubo di quarzo potevano dare, per es. due dei minerali che intendevo esaminare.

Montai allo scopo un apparecchio (fig. 6) consistente in un tubo di vetro calibrato A lungo 1 m. e della capacità di 100 cm³ che, inferiormente, si trova in comunicazione, per mezzo di un forte e lungo tubo di gomma, con un serbatoio di mercurio B che si può sollevare ed abbassare, e, superiormente, è munito d'un rubinetto codato a tre vie C che permette la comunicazione del tubo A sia con un capillare G o col tratto F, sia del capillare G con F. Il capillare G esattamente calibrato in precedenza risulta dalla congiunzione di tre tubi di diverso diametro, uno al basso più largo che ha la capacità di cm³ 0,1536662 per cm. lineare, un tratto intermedio della capacità di cm³ 0,0147279 per cm. lineare, ed uno sottile, da termometro, soprastante, della lunghezza di 20,5 cm. e della capacità di mm.³ 0,724710 per cm. lineare. Tale tubo G è a fine smeriglio innestato al tubo D della capacità di 2 cm³ il quale sovrasta al rubinetto C. La congiunzione a smeriglio è inoltre protetta dalle infiltrazioni di aria da un serbatoio con mercurio. Un secondo rubinetto H a tre vie N, F. O mette in comunicazione un tubo di quarzo L. contenente la sostanza da

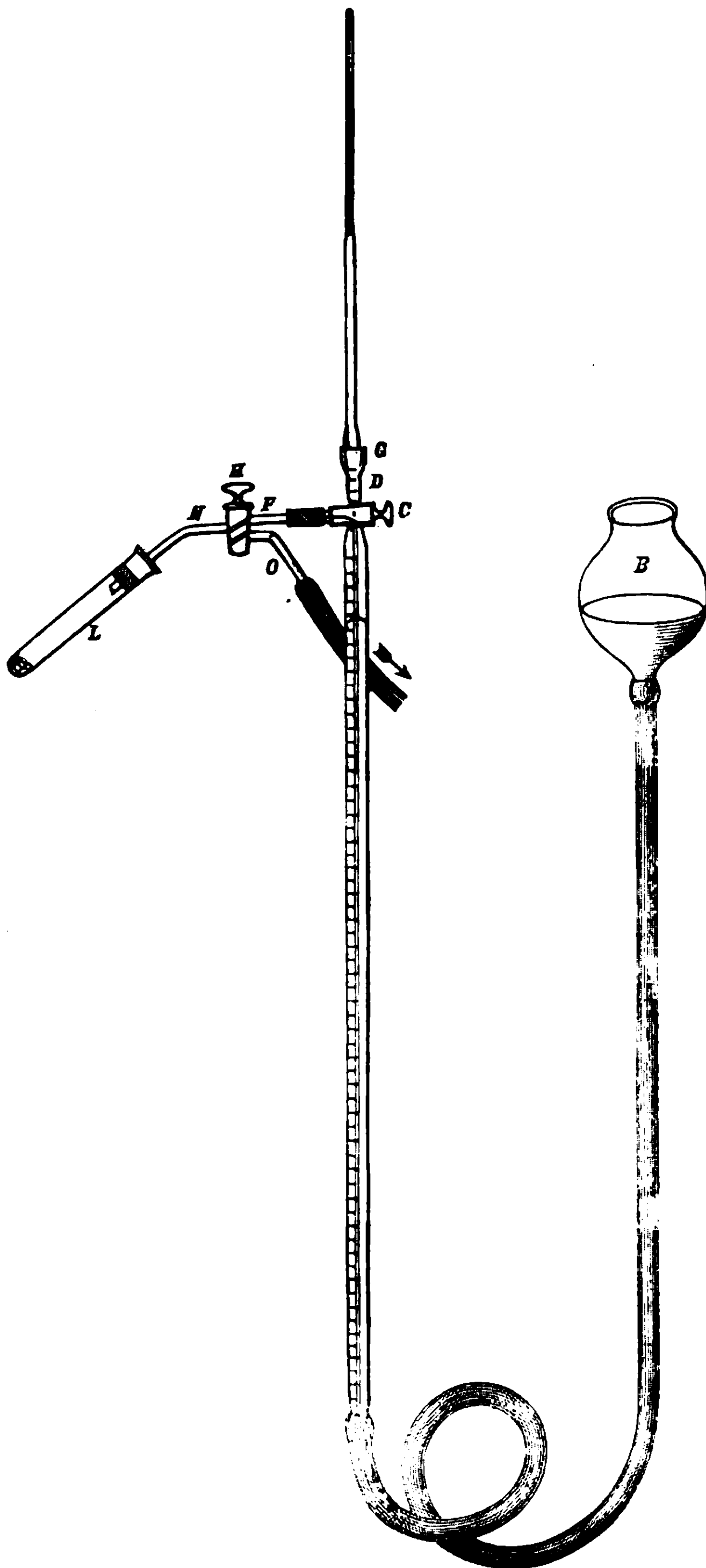



FIG. 6.

sperimentare, con il tratto F e quindi col tubo A o col capillare G, oppure fa comunicare detto tubo di quarzo con una pompa Gaede attaccata in M all'altro ramo O del rubinetto.

La prima operazione consiste nel vuotare d'aria l'apparecchio. Il tubo A si vuota in precedenza, prima che s'attacchi il tubo di quarzo, per spostamento facendolo comunicare col tratto F per mezzo della disposizione I (fig. 7) del rubinetto H. Attaccato il tubo

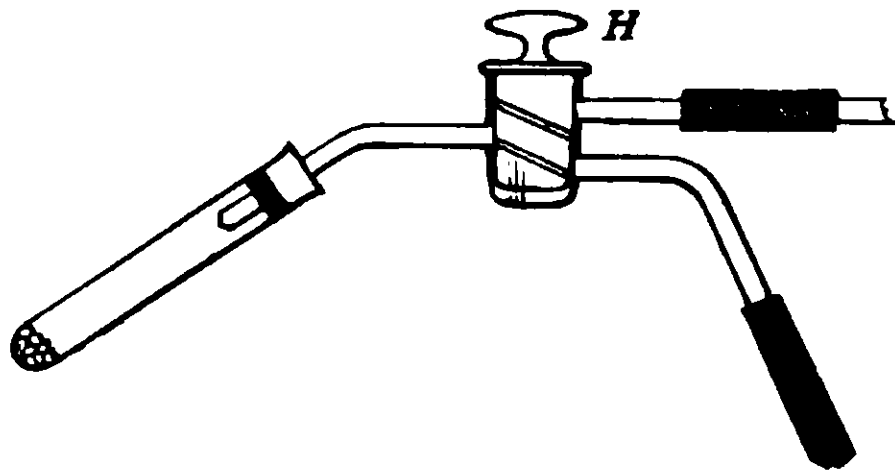



Fig. 7.

di quarzo con tappo di gomma e mastice di cera. e colofonia, nella stessa maniera che si praticò per le ricerche spettroscopiche. mediante la disposizione II del rubinetto H (fig. 8), si fa il vuoto

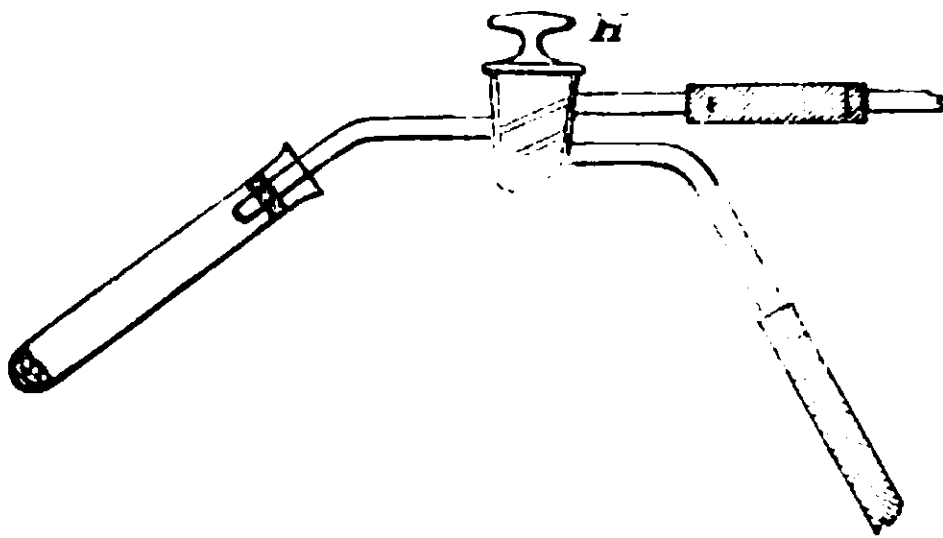



Fig. 8.

in esso, e nello stesso tempo si vuota d'aria il tratto G D F frazionatamente, portandolo di tanto in tanto in comunicazione col tubo di quarzo per mezzo dalla disposizione III del rubinetto C (fig. 9).

Per provare se il tubo G sia intieramente privo di aria, si gira il rubinetto C in modo da mettere in comunicazione il tubo A con G e si osserva se, sollevando il serbatoio B, il tubo G si riempia interamente di mercurio.

Quando si è sicuri che l'aria è tutta scacciata, per mezzo del

rubinetto H. si mette il tubo di quarzo in comunicazione con il tratto F e questo, per mezzo dall'altro rubinetto C. in comunicazione col tubo A, in cui si fa avvenire una depressione, abbassando opportunamente il serbatoio B. Si riscalda poi la sostanza in esame contenuta nel tubo di quarzo L con la fiamma di un forte becco Bunsen per circa mezz'ora.

Ciò fatto si gira il rubinetto C mettendo in comunicazione il tubo A con G e si solleva il serbatoio B in modo da ricacciare il prodotto del degasamento in G. indi si rigira il rubinetto C facendo comunicare di nuovo il tubo A con quello di quarzo e si abbassa contemporaneamente il serbatoio B. Ripetendo tale manovra p es una diecina di volte. si può esser sicuri di aver ricacciato in G quasi tutto il gas sviluppatosi dalla sostanza, ed allora lo spazio che resta privo di mercurio nel capillare G, quando il menisco del mercurio in esso contenuto è alla stessa altezza della superficie libera di quello del serbatoio B. rappresenta il volume del gas sviluppatosi, mediante il calore, dalla sostanza, e l'errore che puó commettersi in questa operazione è eguale alla decima parte (se la manovra si è ripetuta 10 volte) del rapporto del volume interno del tratto F e del tubo di quarzo al volume interno totale del tubo A, del tratto F e del tubo di quarzo. Quindi conviene che il volume del tubo A sia quanto più grande rispettc a quello di L e che la manovra si ripeta molte volte. Per le letture del livello del mercurio nel tubo G venne adoperato un catetometro. Con questo apparecchio ho trovato che gr. 2 di sanidinite del Vesuvio forniscono cm^3 0,106 di gas per grammo e lo stesso peso di tormalina rosea dell'Elba ne fornisce cm^3 0,511 per grammo, cioè quantità rispettivamente 35 e 7 volte minori di quella che è necessaria per vedere la D_3 dell'elio nell'aria.

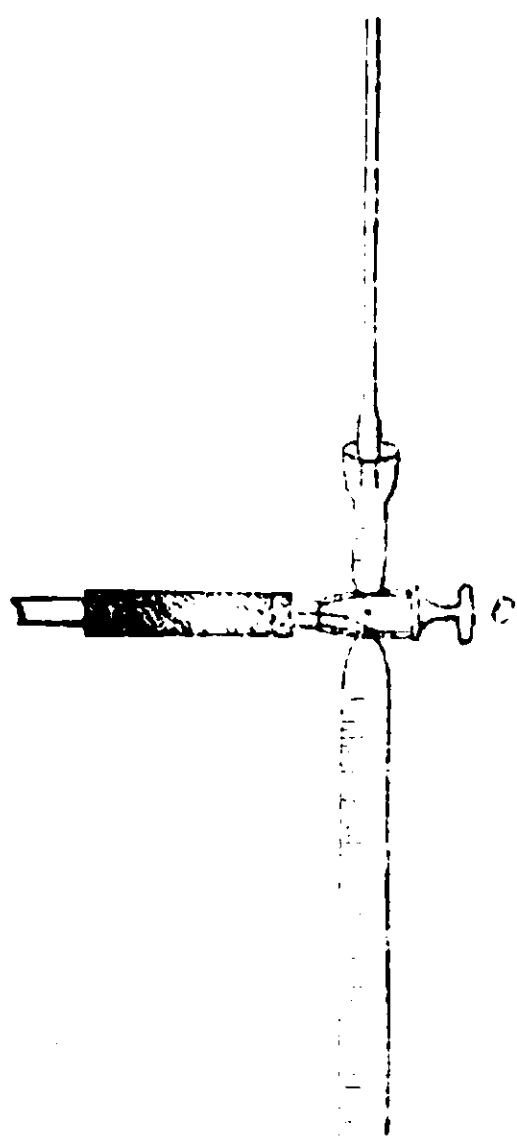



Fig. 9.

Anche supposto. ciò che non è, che tutto il gas sviluppato dai minerali avesse la stessa composizione dell'aria. non sarebbe possibile di riconoscere in esso l'elio, e quindi di attribuirlo ad aria

interposta. Sperimentando dunque colle cautele indicate. lo spettro di questo elemento non può provenire che dai gas contenuti nei minerali esaminati.

Ricerca dell'olio nei minerali vesuviani

Partendo dal concetto che l'elio si dovesse trovare con qualche probabilità in minerali radioattivi. ho preso in esame questa proprietà nei minerali vesuviani, che fu oggetto di studii diligenti da parte di A. Becker (1), Nasini e Levi (2). Kernot (3), O. Scarpa (4). F, Zambonini (5). P. Rossi (6). Ma per quanto riguarda le ceneri. i lapilli e le lave, sia recenti che antiche. tale radioattività è ben piccola. essendo compresa fra $^1/_{1000}$ ed $^1/_{20000}$ di quella dell'uranio.

Fra i minerali invece la cotunnite, secondo F. Zambonini, presenta una radioattività assai forte, paragonabile a quella dei minerali uraniferi che contengono circa il 45 % di uranio (7) ed anche la galena vesuviana. che dalla cotunnite probabilmente deriva, possiede una radioattività ancora più grande.

Avendo però le accurate ricerche del dott. Paolo Rossi dimostrato che la cotunnite non contiene radio, almeno in modo apprezzabile. ma i prodotti della sua lenta evoluzione (radio D, E ed F) così io rivolsi per ora la mia attenzione sopra altri prodotti vesuviani.

Sino dal marzo 1904, insieme al mio assistente D.r Magli. io avevo esaminato con un elettroscopio di Elster e Geitel. dovuto

(1) Die radioaktivität von Asche und Lava des letzten Vesuviansbrüchs, Ann. d. Phys., 4e Folge, Bd. 20, Heft 8, p. 634 (26 giugno 1906).

(2) Gazz. chim. ital., *37*, p. 226; Atti R. Acc. Linc., S. V, Vol. XVII, novembre 1908.

(3) Rend. R. Accad. Scienze Fis. e Mat., Napoli, Serie III, *12*, p. 462, 1906.

(4) Rend. R. Accad. Lincei, Vol. XVI, Serie V, 1° sem., p. 44, (6 gennaio 1907).

(5) Rend. R. Accad. Lincei, Vol. XVI, serie V, 1° sem., p. 975 (1907).

(6) Rend. R. Accad. Lincei, Vol. XVI, Serie V, 2° sem., pag. 630 (3 novembre 1907).

(7) Zambonini trovò che la radioattività della cotunnite è 1,1 in confronto del nitrato di uranile posto = 1. Se questa radioattività si riferisce all'UO^2 (che è $^{16}/_7$ del nitrato di uranile, secondo Curie) la radioattività della cotunnite diventa $\frac{1,1}{\frac{16}{7}}$ cioè $= \frac{7,7}{16} = 481 \times 10^{-3}$.

alla cortesia del D.r G. Schneer, tutta una serie di lave sia antiche che recenti, messe a mia disposizione dal Prof. F. Bassani, Direttore del Museo di Geologia di questa Università.

Ma le minime radioattività allora osservate e le citate ricerche fatte posteriormente da altri, non avendo accennato in questo materiale alla esistenza di minerali sufficientemente radioattivi, io mi rivolsi ai minerali cristallini ed ai projetti lavici eruttati negli incendii dell'antico Vesuvio o Monte Somma, nelle quali categorie, secondo Arcangelo Scacchi [8], sono comprese le più importanti specie cristallizzate.

Avendo fatta l'osservazione che taluni campioni di sanidinite, che, fra i projetti lavici, dopo la calcite, l'idocrasio ed i granati, è la specie che in maggior abbondanza si incontra sulle falde del vecchio vulcano, mostravano una certa radioattività, mentre altri ne erano affatto privi, presi in attento esame questo materiale il quale, come è noto, costituisce masse di notevole grandezza, spesso friabili, formate principalmente da piccoli cristalli di ortoclasia vitrea, nella quale si trovano disseminate varie specie mineralogiche, fra cui prevalgono l'*anfibolo nero* (orniblenda), la *nefelina*, il *granato nero* e talvolta la *magnetite*. Accidentalmente poi si posson trovare anche cristallini di fluorite e molto più raramente piccoli cristalli di *titanite, guarinite* e *zircone.*

Avendo ridotto in piccoli frantumi qualcuno dei campioni più radioattivi, ed avendone tolta la magnetite con una forte calamita, procedetti alla separazione meccanica delle specie più pesanti mediante il liquido del Thoulet sopra il quale la ortoclasia veniva a galleggiare, mentre gli altri minerali precipitavano nel fondo. Avendo constatato che la radioattività si era concentrata in questa ultima porzione, dopo averla lavata a sufficienza con acqua e seccata sopra lastre porose, la sospesi in bromoformio ($\delta = 2{,}9$) e la parte caduta nel fondo del bicchiere, trattata egualmente coi ioduro di metilene ($\delta = 3{,}29$), mi fornì una piccola porzione più pesante di tutte, radioattiva, e costituita da anfibolo, piccoli granati rosso bruni, qualche cristallo di fluorite, ed alcuni ottaedri splendenti, azzurrognoli, molto piccoli ma caratteristici, di zircone al quale, come riconobbi, era dovuta la radioattività della roccia.

[8] Catalogo dei Minerali Vesuviani con notizia della loro composizione e del loro giacimento (Spettatore del Vesuvio e dei Campi Flegrei, 1887).

Io perciò feci del mio meglio per procurarmi di questa sanidinite zirconifera, ma non essendo disgraziatamente accessibili i bei campioni debitamente inventariati che il Museo Mineralogico dell'Università di Napoli possiede, ho dovuto accontentarmi di un campione nel quale era visibile qualche piccolo cristallo di zircone. offertomi dal prof. E. Scacchi, e di due o tre altri un po' più ricchi, che il defunto prof. Matteucci mise a mia disposizione, non avendo potuto in altri moltissimi che acquistai dalle guide vesuviane, rinvenire che quantità molto esigue del detto minerale.

In questi campioni, col metodo di separazione già indicato, e coll'efficace aiuto del prof. Zambonini, ho potuto separare milligrammi 830 dello zircone vesuviano. quantità che può ben dirsi rilevante data la sua estrema rarità nelle sanidiniti.

In questo zircone, che aveva la densità di $4,416 \left(\frac{15^{0}}{4^{0}} \right)$, ho determinata la radioattività e ricercato l'elio coi risultati che in seguito espongo.

Determinazione della radioattività nello zircone.

La radioattività dello zircone vesuviano, nonchè di tutti gli altri minerali che ho successivamente studiati, venne determinata con un Elettroscopio di Wilson n. 4946 della Cambridge Scientific Instrument C. Ltd, che debbo alla cortesia del collega prof. C. Chistoni, confrontandolo con quella dell'UO^{2} (*Armet de Lisle*), avendo cura di stendere tanto il minerale in esame, come quello campione, sopra identiche capsulette cilindriche di ottone delle stesse dimensioni per modo che la superficie radiante fosse approssimativamente la stessa.

La quantità di minerale adoperata, tranne le eccezioni indicate, fu generalmente di un grammo ed in ogni caso il confronto era fatto con un egual peso di UO^{2} all' 1 % od all' 1 ‰, disposto come ho detto, sempre sopra la stessa superficie.

Quando la sostanza era poco radioattiva od addirittura radioinattiva, la prova in bianco veniva eseguita tanto prima che dopo la determinazione della caduta delle foglioline sotto l'azione del minerale, e se i risultati erano fra loro diversi, se ne prendeva la media.

La ripetizione della prova in bianco, per maggior garanzia, veniva eseguita anche colla miscela campione di UO_2.

Non conoscendo l'origine della radioattività dello zircone vesuviano, onde preservare l'elettroscopio da una possibile infezione, effettuai le determinazioni interponendo uno schermo di alluminio di $^1/_{10}$ di mm. di spessore fra il minerale e la camera elettroscopica, ottenendo così il valore della radioattività dovuta ai soli raggi β e γ.

Ecco i risultati ottenuti:

Zircone vesuviano	gr.	0,8306			
I. caduta in bianco della fogliolina dell'elettros.	div.	2,6	per 1 ora	(dur. della prova	$^1/_2$ ora)
» collo zircone »	»	10,6	»	»	»
II. » in bianco »	»	2,6	»	»	»
Media della caduta in bianco	»	2,6	»	»	»
Caduta dovuta al solo minerale	»	8,0	»	»	»
» » a egual peso di UO^2 all'1 %	»	4.6	»	»	»
Caduta in bianco	»	2,4	»	»	»
Media della caduta in bianco	»	2,5	»	»	»
Caduta dovuta al solo UO^2 all'1 %	»	2,1	»	»	»

Radioattività dello zircone per i raggi β e γ riferita all'UO_2 puro

$$\frac{8.0}{2.1} \times \frac{1}{100} = 38,0 \times 10^{-3}$$

Ricerca dell'elio nello zircone vesuviano.

Per questa ricerca adoperai tutta la quautità disponibile di zircone, cioè mmg. 830, scaldandola nel tubo di quarzo dell'apparecchio descritto a pag. 447, ed i gas, esaminati allo spettroscopio dopo l'assorbimento nel carbone raffreddato con aria liquida, mostrarono le seguenti linee dell'Elio:

λ = 5876,03 ! ! U. A°.
5047,82 !
5015,75 ! ! !
4922,08 ! !
4713,28 ! !

In questo modo questo elemento è stato riscontrato per la prima volta in un minerale ben definito del Vesuvio.

Sir W. Ramsay. insieme a Collie e Travers, lo avevano già ricercato in uno zircone di provenienza non indicata, senza trovarlo, ma nel malacone, che si può considerare come uno zircone alterato. lo rinvennero insieme all'argo [1].

Più tardi F. Bordas lo riscontrò nella Naegeite del Giappone ed in alcuni zirconi di località ignota [2] e R. J. Strutt ne estrasse mm.^{3} 6,77 da 55 gr. di un campione del Kimberley [3].

Per confrontare lo zircone del monte Somma con zirconi di altre provenienze, e per vedere se la quantità di elio in essi contenuta fosse in qualche rapporto colla densità e colla radioattività dello stesso campione, esaminai 19 varietà di zirconi, provenienti da diverse località, alcune anche italiane, i quali in parte mi furono donati dalle persone indicate nel quadro riassuntivo che segue e che quì cordialmente ringrazio, ed in parte ho acquistato dal Dott. Krantz di Bonn.

In questa occasione. cioè tre mesi e mezzo dopo l'avvenuta calcinazione. volli determinare nuovamente nello zircone vesuviano (ridotto a mgr. 823), la radioattività per i raggi β e γ e ia radioattività complessiva che potevo determinare senza pericolo di infezione dell'elettroscopio. avendo osservato che il minerale non dava una quantità apprezzabile di emanazione; mentre la radioattività per i raggi β e γ era discesa a $31{,}5 \times 10^{-3}$, la complessiva dette i seguenti risultati:

I caduta in bianco della fogliolina dell'elettros.	div.	7,8	all'ora	(durata della	prova	½ ora)
» collo zircone »	»	214,2	»	»	»	10'
II » in bianco »	»	9,4	»	»	»	½ ora
Media della prova in bianco	»	8,6	»			
Caduta per il solo zircone	»	205,6	»			
Caduta per un egual peso di UO^2 al 1 %	»	22,2	»	»	»	10'

Radioattività dello zircone riferito all'UO^2 puro

$$\frac{205.6}{22,2} \times \frac{1}{100} = 92.6 \times 10^{-3}$$

Questo valore è il più alto che ho potuto osservare in tutti

[1] Annales de Chim. et de Phys., VII serie, XIII, p. 441, (1898).
[2] C. R., t. CXLVI. p. 628, (23 marzo 1908).
[3] Le Radium, V, pag. 208; Soc. Reale di Londra, 23 aprile, 1908.

gli zirconi esaminati, e la rapidità, colla quale l'elettroscopio si rimette alla normalità di caduta, lascia ragionevolmente supporre che la radioattività non sia dovuta al radio.

Ma questa ed altre questioni attinenti all'interessante zircone vesuviano, spero di poter studiare se riuscirò a procurarmi qualche altra quantità del prezioso minerale.

Intanto ho riunito nella seguente tabella i risultati che ho ottenuto cogli zirconi esaminati, disponendoli nell'ordine della loro radioattività:

Radioattività, densità e contenuto in

N. progressivo	Località	Radioattività riferita ad ugual peso di UO_2 determinata su gr. 1,000 di sostanza	$D^{15°}_{4°}$	7065,64	6678
1	Vesuvio (*Monte Somma*)	$10^{-3} \times 92,6$	4,416	—	—
2	Ceylan.	$\times 53.1$	4.048	!	!!
3	Henderson Co (*N. Carolina*) . .	$\times 44.9$	4,556	!	!!
				!	!!
4	Saffragan (*Ceylan*) *Beccarite* . .	$\times 25,5$	4,206	— [1])	—
				— [2])	—
5	Connecticut.	$\times 23.5$	4,499	!	!!
6	Madagascar . . , ...	$\times 11.5$	4,740	!	!!
7	Caldos (*Brasile*).	$\times$ 8.3	4,497	—	!!
8	Expally var. verdastra.	$\times$ 6,37	4,219	!	!!
9	Gröenlandia.	$\times$ 6,11	4.578	—	!!
10	Eganville (*Ontario-Canadà*) . .	$\times$ 4.13	4,414	—	!!
11	Brevig (*Norvegia*)	$\times$ 3.41	4.562	—	!
12	Miask (*Urali*)	$\times$ 3.16	4.565	—	!
13	Expally var. rossastra	$\times$ 2.68	4,609	—	—
14	Diego Suarez dint. (*Madagascar*)	$\times$ 1,94	4,596	—	—
15	Renfrew (*Ontario-Canadà*). . .	$\times$ 1,02	4.676	—	!
16	Novale (*Valdagno-Vicenza*) . .	$\times$ 0.74	4.695	—	!
17	Lonedo varietà gialla	$\times$ 0,64	4,657	—	
18	Tasmania (*Melanesia* is.). . . .	$\times$ 0,51	4,649	—	
19	Lonedo varietà rosso-bruna. . .	$\times$ 0.34	4,658	—	

([1]) Linee osservate con mgr. 8,3 di sostanza.
([2]) » » » » 0,83 »

I minerali cor
»
»
»

(disposti secondo la loro radioattività).

ee dell'elio osservate sempre con gr. 0,830 di minerale

Lunghezze di onda U. A°.

5015,75	4922,08	4713,28	4471,75	4437,75	4388,11	4169,12	4143,91	4121,06
!!!	!!	!!	—	—	—	—	—	—
!!!	!!	!!	!!!	d	!	—	d	d
!!!	!!	!!	!!!	—	!	—	d	ddd
!!!	!!	!!	!!!	d	!	—	d	d
!!	!	d	!	—	!	—	—	—
d	d	—	—	—	—	—	—	—
!!!	!!	!!	!!!	—	!	—	—	—
!!!	!!	!!	!!!	—	!	—	—	—
!!!	!	!!	!!	—	d	—	—	—
!!!	!!	!!	!!!	—	d	—	—	—
!!!	!!	!!	!!!	—	d	—	—	—
!!!	!!	!!	!!!	—	!	—	—	—
!!	!!	!	!!	—	dd	—	—	—
!!	!!	!	!!	—	dd	—	—	—
dd	—	—	—	—	—	—	—	—
d	d	—	—	—	—	—	—	—
!!!	!!	!	!!!	—	!	—	—	—
!!!	!	ddd	!!	—	—	—	—	—
!!	!	—	ddd	—	—	—	—	—
!!	!	ddd	!	—	—	—	—	—
!!	!	!	!!	—	—	—	—	—

5, 7, 9, 10, 11, 12, 15, 18 vennero acquistati dal Dott. Krantz di Bonn.
vennero donati dal Prof. Millosevich di Roma.
13, 14 vennero donati dal Prof. Lacroix di Parigi.
19 vennero acquistati dal sig. Meneguzzo di Vicenza.

Se, ponendo mente alla riportata Tabella, si dispongono i nomi delle località dalle quali provengono gli zirconi sperimentati in tre colonne verticali, ordinandoli rispettivamente secondo i valori decrescenti della loro densità, del contenuto in elio e della radioattività e se si congiungono i posti che lo stesso esemplare occupa nelle tre colonne, con tratti rettilinei, questi dovrebbero risultare fra loro paralleli se vi fosse in tutte le specie la stessa proporzionalità fra i risultati ottenuti, ma s' intersecheranno in caso contrario, come appare dal seguente diagramma:

A questa rappresentazione grafica non intendo in verità di dare, almeno per quanto riguarda la *densità*, un significato più grande di quello che può avere, dato che nel caso così speciale degli zirconi questa proprietà fisica può subire delle variazioni indipendentemente dalla composizione chimica, per le diverse proporzioni delle due modificazioni, che si ritiene entrino a formarli. Ad ogni modo essa potrà in seguito essere anche meglio estesa con l'esame di una maggiore quantità di campioni della stessa provenienza, e precisata con determinazioni volumetriche dell'elio negli stessi [1] e con le determinazioni quantitative dei componenti. Però anche com'è, permette qualche conclusione che non mi sembra priva di interesse. Infatti, mentre negli zirconi della Groënlandia (N. 9, prima colonna) di Brevig (N. 11 id.) e, possiamo aggiungere, anche di Miask (N. 12, id.) la densità, la radioattività ed il contenuto in elio stanno rispettivamente sopra una stessa retta congiungente numeri uguali, o prossimi, delle tre colonne, gli altri zirconi si vedono disposti in due gruppi, in opposizione fra di loro, i primi (N. 1, 2, 3, 4, 6. 8. 10 della scala dell'elio) con radioattività e contenuto in elio alti e densità bassa, gli altri (N. 5. 7, 13, 14, 16. 17, 18, 19 della scala dell'elio) con radioattività e contenuto in elio bassi e densità alta.

Lo zircone del Vesuvio si allontana invece da tutti, perchè col massimo della radioattività osservata possiede una densità ed un contenuto in elio piuttosto scarsi. Questa più considerevole radioattività stà probabilmente in rapporto colla presenza di elementi radioattivi diversi dal radio, come ho già fatto notare nella determinazione della radioattività complessiva.

Al contrario, lo zircone di Renfrew presenta la particolarità di aver debole la radioattività, ma alti la densità ed il contenuto in elio, mentre lo zircone di Tasmania e specialmente gli zirconi

(1) Queste ricerche erano già state preliminarmente comunicate alla R. Accademia di Napoli (seduta dell'8 maggio 1909) ed al Congresso Internazionale di Chimica a Londra (seduta del 2 giugno 1909) quando comparve durante l'impressione di questa memoria, una breve notizia sul N. 2095 del Vol. 82 della *Nature* (23 dicembre 1909) di un lavoro di R. J. Strutt, presentato alla Royal Society di Londra sul contenuto in elio degli zirconi in rapporto alla loro età, eseguita da un altro punto di vista, ma che conferma la presenza dell'elio, da me per la prima volta riscontrata, nello zircone del Monte Somma ed in altri zirconi indicati in questo lavoro.

italiani di Lonedo (var. gialla) e di Novale che sono fra i più densi, mostrano di contenere una *quantità di elio che non sembra proporzionata alla piccolissima radioattività che in essi venne osservata.*

Ma da questo studio semplicemente abbozzato non credo, per ora, di poter ricavare altre conclusioni che rimetto alla continuazione del lavoro, specialmente per quanto riguarda i rapporti fra la composizione chimica degli zirconi esaminati ed i dati sin qui raccolti.

Ricerche sull'Elio.

Nota II di A. PIUTTI.

Minerali radioinattivi contenenti Elio.

Il fatto esposto nel precedente lavoro che alcuni zirconi [*Tasmania. Lonedo* (var. gialla) *Novale*], pure mostrando una radioattività debolissima, contengono una quantità di elio maggiore che altri di essi più radioattivi, m'invogliò a ricercare questo gas coll'apparecchio già descritto in minerali nei quali la radioattività era minima o addirittura non avvertibile coll'elettroscopio Wilson di cui mi servivo.

Prima di andar oltre però, volli determinare sperimentalmente la sensibilità dello strumento con miscele titolate e quanto più era possibile omogenee, di UO_2 e di pirolusite, riconosciuta radioinattiva, entrambi molto finemente polverizzati.

Gr. 0,100 di UO_2 (*Armet de Lisle*) esaltamente pesati in vetro da orologio, si versarono in un mortaio d'agata nel quale, a piccole porzioni per volta e mescolando intimamente, si aggiunse la pirolusite (gr. 9,900), avendo cura di lavare con essa il vetro da orologio nel quale era stato pesato l' UO_2. Ciò fatto il miscuglio venne passato una ventina di volte attraverso un tessuto di seta a minutissimi forellini, triturando ogni volta il residuo nello stesso mortaio di agata e facendolo attraversare lo staccio sino a che non lasciava residuo.

Con 1 grammo di questa miscela all'1 per 100, mescolata con 6 grammi di pirolusite, operando com'è detto più sopra, venne

preparata una mescolanza all'1 per 1000 di UO_2 e con un grammo di questa e grammi 9 ancora di pirolusite se ne preparò un'altra all'1 per 10,000 e così nella stessa maniera vennero preparate anche altre due, all'1 per 20,000 e all'1 per 100,000.

Con queste miscele si seguirono le determinazioni radioscopiche nel modo indicato nella Nota precedente, adoperando sempre 1 gr. di sostanza e leggendo la caduta della fogliolina di 10 in 10 minuti per $^1/_2$ ora di seguito.

I risultati di parecchie osservazioni concordanti furono i seguenti:

UO_2	all'1	per	100	caduta	=	30	divisioni
»	1	»	1000	»	»	4,2	»
»	1	»	10,000	»	»	1,2	»
»	1	»	20,000	»	»	0	»
»	1	»	100,000	»	»	0	»

In seguito a questi risultati ho considerato come *radioinattivi* i minerali che non acceleravano in modo apprezzabile la caduta della fogliolina dell'elettroscopio adoperato, il quale, come s'è visto, è ancora sensibile al decimo di milligrammo di UO_2 ripartito uniformemente in un gr. di pirolusite distesa su di una superficie circolare di cq. 4,55. La radioattività negli stessi è perciò con certezza inferiore a quella manifestata da $\frac{1}{10,000}$ di uranio $(0,1 \times 10^{-3})$, cioè è almeno di $\frac{1}{10,000.000,000}$ più piccola di quello del radio (01×1.0^{-9}).

Tenendo presenti questi risultati ho preso in esame una serie di minerali, alcuni di mia proprietà, altri acquistati dal D.r Krantz di Bonn, ed altri ancora offertimi dai Colleghi che sono indicati nelle tabelle più oltre riportate e che qui caldamente ringrazio.

Le prime osservazioni vennero eseguite sopra un *castore* dell'Elba, molto debolmente radioattivo, nel quale avendo riscontrato l'elio, ne detti comunicazione in una seduta della Reale Accademia delle Scienze di Napoli (3 aprile 1909). Più tardi esaminando altri campioni radioinattivi di questo minerale gentilmente offertimi dall'Ing. G. Pullè, trovai ancora l'elio.

Questo fatto mi spinse ad esaminare i minerali che accompagnano quell'interessante silicato nelle pegmatiti dell'Elba, cioè il polluce, le tormaline. i berilli, la lepidolite, ecc., ed avendo avuto risultati positivi, estesi il confronto agli stessi minerali, ma di altre località, senza aver potuto però. per varie ragioni, sino ad ora intraprendere una ricerca sistematica. come per gli zirconi.

Riservandomi però di proseguire queste ricerche ed estenderle secondo il bisogno, ho intanto riunito nelle due tabelle seguenti i risultati sin qui ottenuti.

Nella prima i minerali sono disposti nell'ordine decrescente della loro radioattività. ed in corrispondenza ho indicato le righe dello spettro dell'elio che si poterono osservare nei gas ottenuti colla loro calcinazione. apprezzandone l'intensità coi criteri già esposti nella precedente Nota.

Nella seconda tabella sono invece riuniti quei minerali che si mostrarono perfettamente radioinattivi. aggruppandoli secondo le specie e le località da cui provengono. e di fronte ad ognuno indicando le righe dello spettro dell'elio che furono osservate.

TABELLA I — Minerali de[...]

Numero d'ordine	MINERALE	LOCALITÀ	Radi[...] ri[...] ad ug[...] di [...]
1	Tormalina verdastra	Maharitra (*Madagascar*)	10−³
2	Castore	Elba (*Italia, isola*)	»
3	Tormalina sabbie diamantifere	Diamantina (*Brasile*)	»
4	Spodumeno	Minas Geraes »	»
5	Berillo verdognolo.	S. Piero in Campo (*Elba, Italia, is.*)	»
6	Tormalina verdastra	Ambohimanarivo (*Madagascar*)	»
7	Tormalina	Col de Girabal (*Ariège*)	»
8	Castore	Elba (*Italia, isola*)	»
9	Tormalina nera	Pierrepont (*New-York*)	»
10	» »	Haddam (*Connecticut*)	»
11	Polluce	Hebron (*Maine*)	»
12	»	Auburn »	»
13	Tormalina	Minas Geraes (*Brasile*)	»
14	»	Antsirabe (*Madagascar*)	»
15	» rubellite	Pala (*California*)	»
16	» rosea.	Ambohimanarivo (*Madagascar*)	»
17	Polluce	S. Piero in Campo (*Elba, Italia, is.*)	»
18	Kunzite	Pala (*California*)	»
19	Lepidolite	Hebron (*Maine*)	»
20	Tormalina rosea.	Elba (*Italia, isola*)	»
21	Albite.	Maharitra (*Madagascar*)	»

vi che contengono l'Elio.

Linee osservate nello spettro dell' Elio. Lunghezze d'onda U. A°												Persone che inviarono i minerali
7065,64	6678,1	5876,03 D3	5047,82	5015,75	4922,08	4713,25	4471,75	4437,75	4388,11	4169,12	4143,91	
d	!	!!!	!	!!!	!!	!!!	!	—	!	—	—	Lacroix
—	—	!!	dd	!!	d	dd	!	—	!	—	—	Scacchi
—	—	!	?	!	d	d	dd	—	d	—	—	Lacroix
—	—	!	d	!	d	dd	d	—	!	—	—	Millosevich
—	—	!	?	!	—	—	—	—	d	—	—	»
—	—	!	?	!	d	d	dd	—	d	—	—	Lacroix
—	—	!	?	!	d	d	dd	—	d	—	—	»
—	—	!	—	d	d	—	—	—	—	—	—	Millosevich
—	—	!!	dd	!!	!	dd	—	—	—	—	—	Scacchi
—	—	!	d	!	!	d	—		—	—	—	»
—	—	!!	!	!!	dd	—	—	—	—	—	—	Krantz
—	d	!!	d	!	dd	?	—	—	dd	—	—	»
—	—	!	d	!	!	d	—	—	—	—	—	Lacroix
—	—	!	dd	!	dd	d	—	—	—	—	—	»
—	—	!	dd	!	—	?	—	—	dd	—	—	Scacch
—	—	!!	d	!	d	dd	!	—	!	—	—	Lacroix
—	—	d	?	!	—	?	?	—	dd	—	—	D'Achiardi
—	—	!!	d	!!	!	d	d	—	d	—	—	Krantz
—	—	!	?	!	d	dd	—	—	—	—	—	»
—	—	!	d	!	(?)	d	?	—	dd	—	—	Pullè
—	—	!	dd	!	d	d	!	—	!	—	—	Lacroix

TABELLA II — Minera

Numero d'ordine	MINERALE	LOCALITA'	Quantità nella quale venne ricercato
1	Castorite	S. Piero in Campo (isola Elba)	1,0
2	1) Tormalina rosea	» » »	1,0
»	2) » policroma . .	» » »	2,9
»	3) » nera	» » »	4,35
»	4) » »	» » »	1,0
»	5) » » prismat.	» » »	1,1
»	6) » bianc . . .	» » »	1,10
»	7) » » . . .	» » »	1,0
»	8) » verdastra . .	» » »	2,0
»	9) » » . .	» » »	2.0
»	10) » nel calcare. .	Saint-Béat (*Haute Garonne*)	0,45
»	11) » litifera . . .	Orvault (*Loire Inférieure*)	3,0
»	12) » bleu	Castailhac (*Aveyron*)	2,0
»	13) » nera	Zillerthal (*Alpi Tirolesi*)	3,0
»	14) » bleu	Zwalizand (*Sud Africa*)	3,0
»	15) » nera	Pierrepont (*New-York*)	1,0
»	16) » bruno rossiccia	Gouverneur »	3,0
»	17) » rosea	Maharitra (*Madagascar*)	3,00
»	18) » bruna. . . .	Betafo »	1,0
»	19) » » . . .	Maharita »	1,0
»	20) » » . . .	Dintorni Betafo »	1,0
»	21) » bleu nera . .	» » »	3,0
»	22) » verdastra . .	Ambohimanarivo »	2,0
»	23) » rubellite. . .	Maharitra »	1,0

he contengono l'Elio.

	Linee osservate nello spettro dell'Elio Lunghezza d'onda U. A.°									Persone che inviarono i minerali
76,03 D3	5017,82	015,75	4922,08	4713,28	1171,75	4437,75	4388,11	4169,12	4143,91	
!	dd	!	?	dd	?	—	d	—	—	Pullé
!	dd	!	?	dd	?	—	d	—	—	D'Achiardi
!!	d	!!	d	!	d	—	—	—	—	Scacchi
!!	d	!!	!	dd	d	—	—	—	—	»
!	d	!	?	!	dd	—	dd	—	—	Pullé
d	dd	d	—	—	—	—	—	—	—	D'Achiardi
!!	d	!!	!	d	!	—	—	—	—	»
!	d	!	dd	!	dd	—	d	—	—	Pullé
!!	dd	!	?	dd	d	—	dd	—	—	D'Achiardi
!	dd	!	dd	dd	—	—	—	—	—	Pullé
!	d	!	d	d	—	—	—	—	—	Lacroix
!	d	!	d	—	—	—	—	—	—	»
!	—	dd	—	—	—	—	—	—	—	»
d	?	!	dd	?	dd	—	?	—	—	Scacchi
!	d	!	d	—	—	—	—	—	—	Lacroix
!	?	d	?	d	d	—	?	—	—	Scacchi
d	?	!	—	?	dd	—	?	—	—	»
d	—	!	dd	—	—	—	—	—	—	Lacroix
!	dd	!	d	—	—	—	—	—	—	»
!	dd	d	dd	—	—	—	—	—	—	»
ld	ddd	ddd	—	—	—	—	—	—	—	»
!	d	!	d	d	dd	—	—	—	—	»
!	—	d	—	—	—	—	—	—	—	»
ld	—	—	—	—	—	—	—	—	—	»

I risultati esposti nelle tabelle precedenti mostrano che l'elio può ritrovarsi tanto in minerali radioattivi che in minerali che non dànno indizio di radioattività coll'elettroscopio Wilson; in questi ultimi peró in minor quantità che nei primi, e talvolta solo in traccie, come avviene in alcune tormaline dell'Elba [1].

Debbo anzi avvertire che in quest'ultimo caso le righe dell'elio non si avvertono se il carbone è nuovo, poichè viene da esso interamente assorbito e trattenuto, come è stato esposto a pag. 455 della Nota precedente e solo quando il carbone è stato ripetutamente adoperato, esse si osservano indubbiamente.

La prova che in questi casi l'elio è dovuto al minerale e non ad una eccessiva saturazione con elio del carbone (che del resto vien degasato ad alta temperatura per un'ora) si raggiunge, sostituendo alle tormaline il marmo, la sanidinite, od altri minerali che non contengono elio e coi quali operando esattamente come colle tormaline non si vede alcuna riga di questo elemento.

Nel caso della tormalina di Maharitra (*Madagascar*) che si presenta in grossi cristalli, esternamente verdi, nell'interno rosei o violetti, con una separazione spesso ben netta fra le due colorazioni, si verifica il fatto abbastanza singolare che la parte esteriore (Tab. I, n. 1). presenta una radioattività ed un contenuto in elio più grande che non la parte interna, radioinattiva, del medesimo cristallo [Tab. II, n. 2 (17)]. La parte mediana di esso verdastra, biancastra, o leggermente rosea, presenta uno spettro d'intensità media ed è anche un po' radioattiva. Ma se in questi cristalli si può forse dire che il colore e la radioattività sono gli indici del loro contenuto in elio, non mancano, in altri, esempi del contrario, come avviene nei berilli di S. Piero in Campo (*Elba*) di cui una varietà rosea, radioinattiva (Tab. II, n. 3) contiene più elio di una varietà verdognola fornita di debole radioattività (Tab. I, n. 5).

Ad ogni modo il fatto degno di nota è questo, che nei minerali della Tabella II venne constatata la presenza dell'elio, *anche quando la radioattività non era apprezzabile coll'elettroscopio.*

Invero si potrebbe qui dire che ciò avviene perchè lo strumento, che pure è dei migliori, è meno sensibile dello spettroscopio adoperato.

[1] Non tutte queste tormaline sono radioinattive. Ho trovato anche alcuni campioni che posseggono nua debole radioattività. V. un esempio Tab. I, n. 20.

Per rispondere in modo esauriente a questa obbiezione, bisognerebbe sapere se la quantità di elio corrispondente all'UO^2 non avvertita dall'elettroscopio (meno del 1 per 10,000) sia superiore a quei 73 millesimi di mm^3 che come ho dimostrato si possono sicuramente riconoscere collo spettroscopio.

Disgraziatamente i dati per tale determinazione ci mancano. La formula dell'on. R. J. Strutt:

$$9.13 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ per grammo di } U^3O^8 \text{ e per anno } (^1)$$

calcolata sulle esperienze di Rutherford, non può in questo caso applicarsi, essendo ignota l'età del minerale.

Ma ove si ponga mente che a parità di condizioni l'elettroscopio è uno strumento da tutti ritenuto più sensibile dello spettroscopio, e che già nella triturazione dei minerali una parte dell'elio si perde, e nella calcinazione di quelli sin qui studiati, solo una metà si libera mediante il calore ([2]), l'ipotesi che l'elio osservato non sia da attribuirsi ad elementi radioattivi contenuti nel minerale, non mi sembra troppo azzardata.

Potrebbesi anche opporre che questi sono scomparsi nel lunghissimo tempo decorso dalla loro formazione, lasciando come ultima reliquia delle loro trasformazioni atomiche l'elio osservato, ma in questo caso bisognerebbe anche ammettere che i minerali che lo contengono sieno molto più antichi di altri che li accompagnano nelle pegmatiti, come p. es. la lepidolite dell'Elba che si trova insieme alle tormaline, al castore ed ai berilli esaminati e nella quale non ho potuto osservare l'elio.

Fra i numerosi minerali nei quali R. J. Strutt ([3]) determinò il contenuto in elio, uno solo, il berillo di Acworth (*New-Hampshire*), mostrò di contenerne una forte quantità, pur essendo radioinattivo (caduta della fogliolina per ora col minerale = divisioni 0,03; in bianco 0,40) ([4]).

([1]) Le Radium, t. 6, p. 247 (1909).

([2]) Travers, Proc. of the Roy. Soc., vol. LXIV, pag. 140, (1899). R. J. Strutt, Le Radium, t. V, pag. 203 (1908).

([3]) Le Radium, t. V, 202 (1908).

([4]) Il giovane e distinto scienziato inglese che visitai a Londra durante il Congresso di Chimica Applicata, ebbe la cortesia di regalarmi un campione di questo berillo, nel quale però, mediante l'elettroscopio Wilson da me adoperato, avrei trovato invece una radioattività dell'ordine del polluce dell'Elba

Egli tentò di mettere in relazione l'elio osservato con qualche elemento non radioattivo contenuto nel minerale; ma dopo avere escluso gli elementi comuni che entrano nella composizione di

....

della kunzite di Pala e della lepidolite di Hebron, da me esaminati (V. Tabella I, n. 17, 18, 19).

Infatti, seguendo il metodo già descritto per la radioattività, ottenni i seguenti risultati:

Berillo di Acworth grammi 1,000

I. Caduta in bianco	div.	4,0	per ora	(durata	della	prova 45')
» col berillo	»	4,6	»	»	»	»
II. » in bianco	»	4,0	»	»	»	»
Media della caduta in bianco	»	4,0	»	»	»	»
Caduta dovuta al solo minerale	»	0,6	»	»	»	»
» » ad egual peso di UO_2 all'1 %	»	31.7	»	»	»	»

Radioattività del berillo riferita all'UO_2 puro $= \frac{0,6}{31,7} \times \frac{1}{100} = 0,19 \times 10^{-3}$

Ho voluto per maggiore sicurezza far controllare questo risultato dal mio assistente dott. L. Rossi, misurando il tempo che mette la fogliolina dell'elettroscopio a percorrere 5 divisioni della scala, sia in bianco che sotto l'influenza di 1 gr. di berillo.

I risultati furono i seguenti:

	Divisioni	Ore, minuti, secondi			Tempo impiegato dalla fogliolina a percorrere 5 divisioni
In bianco	97	14	34	0	1h 16' 15"
	92	15	50	15	
Col berillo	91	16	5	20	1h 5' 25"
	85	17	10	45	
In bianco	85,7	17	25	0	1h 17' 30"
	80,7	18	42	30	
Media della caduta in bianco					1h 16' 52"
Accelerazione dovuta al berillo					11' 27"

In base a questi dati si calcola:

Caduta per ogni ora in bianco	Divisioni	3,93
» » col berillo	»	4,59
» » in bianco	»	3,87
Media della caduta in bianco	»	3,90
Cuduta dovuta al berillo	»	0,69
» » ad 1 gr. di UO_2 all'1 % (da determ. preced.)	»	31, 7

Da cui:

$$\text{Radioattività} = \frac{0,69}{31,7} \times \frac{1}{100} = 0,21 \times 10^{-3}$$

valore che si accosta a quello determinato nel modo precedente.

questo silicato e che non dànno elio, e dopo averne trovato solo traccie in altri minerali di glucinio, egli rivolse la sua attenzione al cesio che, come si sa, è contenuto nei berilli talvolta in quantità notevole, ed all'indio che egli riconobbe coll'analisi spettrale nel berillo di Acworth. Ma nella blenda indifera di Freiberg, che pure contiene più indio del berillo, trovò solo un poco di elio, ed in gr. 2 di polluce di Hebron non ne osservò affatto.

Avendolo io invece rinvenuto in un gr. di polluce dell'Elba (Tab. I n. 17), ho voluto verificare se veramente ne fossero privi i polluci americani; ma tanto in 1 gr. dello stesso polluce esaminato da Strutt (V. Tab. I N. 11) quanto in un gr. di quello di Auburn (*Maine*) (V. Tab. I N. 12) lo ritrovai, anzi in quantità apparentemente maggiore.

Certamente queste piccole quantità di elio che *non* si rinvengono in tutti i minerali e che si ritrovano anche in quelli radioinattivi, hanno, come gli altri gas in essi contenuti, una origine ed un significato. Quali però essi siano e se l'elio osservato provenga da un elemento sconosciuto che, come dice Strutt, emette particole α dotate di una velocità minore della critica, oppure se deriva dalle trasformazioni atomiche di elementi comuni; se in conclusione si formi nel tempo in seno ai minerali stessi, oppure se sia stato da questi assorbito nel momento della solidificazione, rimanendovi semplicemente occluso, o formando una soluzione solida, od en-

---

Per spiegare la differenza di questi resultati in confronto di quelli ottenuti da R. J. Strutt, bisogna tener conto che egli, come mi ha fatto vedere, determina la radioattività nei minerali sciogliendoli nell'acido cloridrico diluito, se è possibile, o dopo averli disaggregati se in tale acido sono insolubili. Effettuata la soluzione egli la lascia in riposo per 1-2 giorni, indi ne estrae i gas che manda nell'elettroscopio, misurando l'accelerazione che provocano nella caduta della fogliolina. Questo metodo è senza dubbio molto sensibile, ma non è scevro di mende, come osservarono lo stesso Boltwood [1] e la signorina Ellen Gleditsch [2] ed in ogni caso misura solamente la radioattività dovuta a quelli elementi che forniscono una emanazione, escludendo così l'Uranio, il Radio (D) ed i suoi derivanti (Polonio). La radioattività che ho riscontrata nel berillo di Acworth potrebbe quindi dipendere da un elemento che non dà emanazione.

---

[1] Am. Journ. of Scien. 25 (aprile 1908).
[2] Le Radium, t. VI, p. 165 (1909).

trando ancora in una qualunque combinazione, tutte queste son domande alle quali per ora non è dato rispondere con sicurezza.

Ulteriori studi sull'assorbimento dei gas nei minerali esaminati ed in altri, la conoscenza esatta di tutti i componenti solidi e gassosi di cui risultano, gli opportuni raffronti fra i dati così raccolti e le loro proprietà fisiche. potranno forse dare qualche lume nella oscura questione che per ora appare solamente come un episodio della *chimica del passato*, ma che potrebbe avere anche da un punto di vista più generale uno speciale interesse.

Compio intanto il gradito dovere di ringraziare il mio assistente dott. Gennaro Magli per il valido aiuto che mi ha dato nella esecuzione di questo e del precedente lavoro.

III.

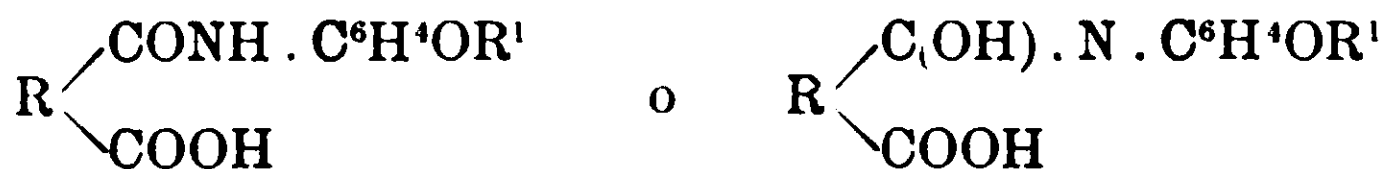
Azioni di acidi dicarbonici non saturi sui p-amminofenoli.

Nota di ARNALDO PIUTTI.

I.

Parte Generale.

Le anidridi degli acidi bibasici non saturi. allorchè si fanno reagire in quantità equimolecolari con gli amminofenoli, si comportano in generale come segue: Sciolti separatamente in solventi neutri e riunite le soluzioni, dànno l'acido ammico sostituito:

$$R \begin{cases} CONH \cdot C^6H^4OR^1 \\ COOH \end{cases} \quad o \quad R \begin{cases} C(OH) \cdot N \cdot C^6H^4OR^1 \\ COOH \end{cases}$$

Se si fondono insieme. a seconda della temperatura, forniscono l'acido ammico, ovvero l'immide corrispondente:

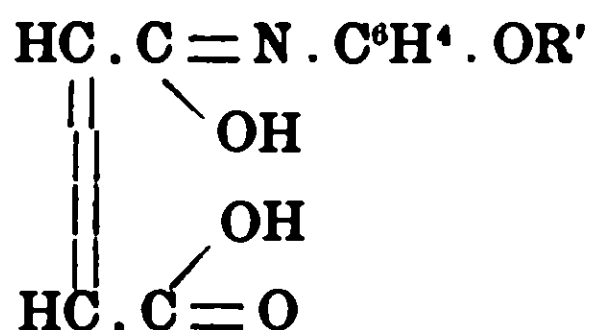
$$R(CO)^2N \cdot C^6H^4OR^1$$

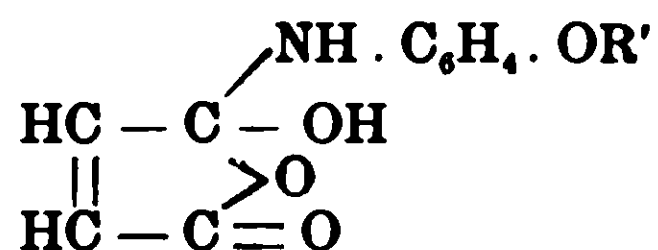
Se nelle stesse condizioni reagisce una molecola di anidride (oppure di acido) con due molecole dell'amminofenolo si formano le diammidi:

$$R(CO)^2(NH \cdot C^6H^4 \cdot OR^1)^2$$

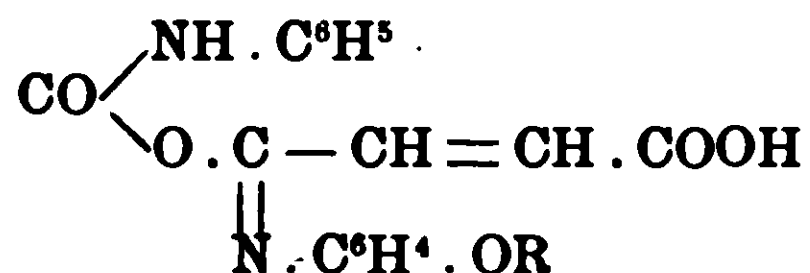
L'anidride maleica reagisce infatti coi p-amminofenoli in soluzione benzolica dando per semplice addizione di uguali molecole dei componenti l'*acido ammico sostituito*, il quale a differenza dei corrispondenti composti colle anidridi sature, grasse od aromatiche, è colorato in giallo e fornisce col cloruro ferrico, in soluzione acquoso-alcoolica, quando l'idrogeno dell'ossidrile fenolico è sostituito coi radicali alcoolici, una colorazione violetta.

E' perciò da supporre che questi acidi ammici spetti la costituzione *enolica*, rappresentata dalla formula:

$$\begin{array}{l} HC\,.\,C = N\,.\,C^6H^4\,.\,OR' \\ \| \quad\;\; \diagdown OH \\ \| \quad\;\;\; \diagup OH \\ HC\,.\,C = O \end{array}$$

sembrandomi, sino a prova contraria, meno accettabile la struttura:

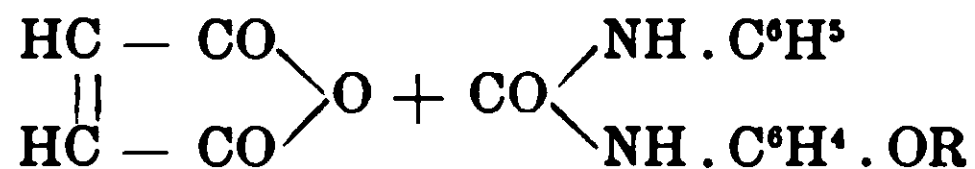
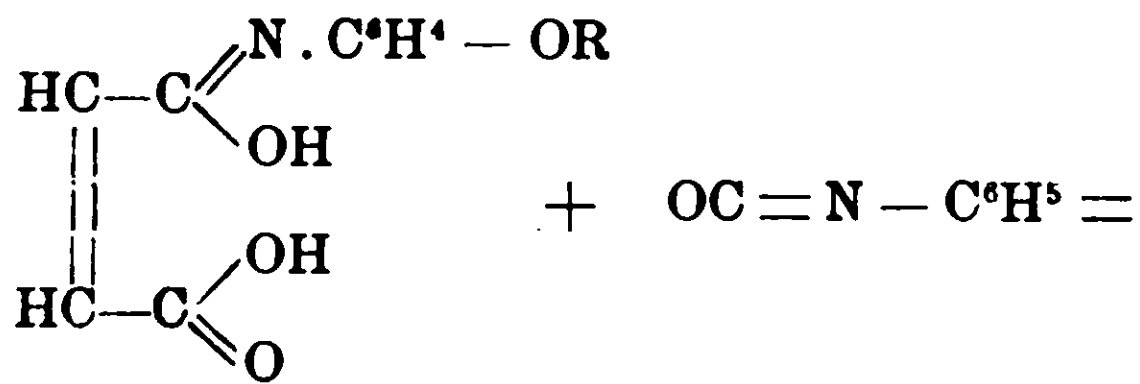
$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad \diagup NH\,.\,C_6H_4\,.\,OR' \\ HC - C - OH \\ \| \qquad\; > O \\ HC - C = O \end{array}$$

alla quale del resto accennai sino dal 1903 ([1]), sia per il loro colorito giallo, sia perchè decompongono facilmente i carbonati.

La prova della presenza dell'OH *enolico*, colla formazione dell'uretano sostituito:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; \diagup NH\,.\,C^6H^5 \\ CO \\ \quad\;\; \diagdown O\,.\,C - CH = CH\,.\,COOH \\ \qquad\quad\; \| \\ \qquad\quad\; N\,.\,C^6H^4\,.\,OR \end{array}$$

che questi acidi avrebbero dovuto fornire, nella reazione coll'isocianato di fenile, non si è però potuta raggiungere poichè, in presenza di toluolo anidro ed a freddo, essi rimangono inalterati; mentre a caldo, il reattivo li scompone con formazione di anidride maleica o delle difeniluree monostituite ([2]) secondo l'equazione:

([1]) Gazz. chim. ital., 33, II, pag. 33.
([2]) Gazz. chim. ital., idem.

$$\begin{array}{l} HC-C\begin{cases} N.C^6H^4-OR \\ OH \end{cases} \\ \| \\ HC-C\begin{cases} OH \\ O \end{cases} \end{array} + OC=N-C^6H^5 =$$

$$\begin{array}{l} HC-CO \\ \| \\ HC-CO \end{array} \Big> O + CO \begin{cases} NH.C^6H^5 \\ NH.C^6H^4.OR \end{cases}$$

Questa reazione però non è sufficiente per escludere la presenza dell'ossidrile negli acidi ammici, nè autorizza a concludere per la loro struttura aldolica, poichè vi sono dei casi di composti ossidrilici (ac. picrico, ecc.) che non reagiscono coll'isocianato; ed oltre a ciò non sembra improbabile che l'anidride maleica e le difeniluree sostituite, che si sono isolate, non provengano dalla decomposizione dell'uretano, instabile alla temperatura abbastanza alta del toluolo bollente, alla quale solamente avviene la reazione.

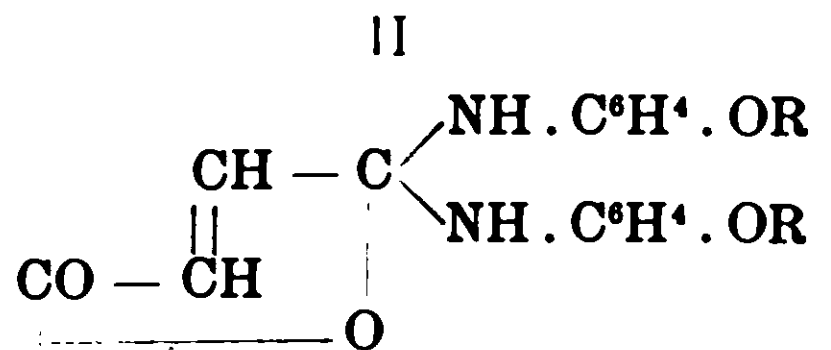
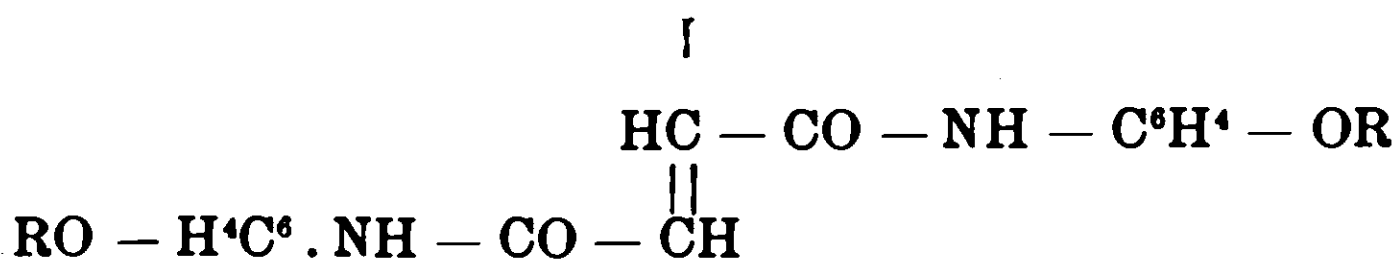
Invece questa serve a dimostrare che gli acidi sono ancora derivati maleinici, ciò che è necessario di fare, data la grande facilità colla quale essi si trasformano nei derivati fumarici.

Infatti se l'anidride maleica (od anche l'acido) si fondono coi p-amminofenoli, anche mantenendo la temperatura quanto bassa è possibile (125-130°), accanto a quantità molto piccole di maleinammati (o fumarammati) degli amminofenoli, si ottiene un prodotto principale costituito dalle corrispondenti ***diammidi fumariche***, ohe si possono rappresentare con una delle due formolo:

I

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad HC-CO-NH-C^6H^4-OR \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ RO-H^4C^6.NH-CO-CH \end{array}$$

II

$$\begin{array}{l} \quad CH-C\begin{cases} NH.C^6H^4.OR \\ NH.C^6H^4.OR \end{cases} \\ \quad \| \\ CO-CH \qquad | \\ \quad\; \text{———————} O \end{array}$$

di cui la II sembra la meno probabile.

Sono autorizzato a ritenere che queste diammidi sieno composti fumarici dal fatto che assorbono facilmente bromo e che si

decompongono nel riscaldamento in tubo chiuso con acido cloridrico ed acido solforico diluiti, in cloruro o in solfato del radicale alcoolico e nel sale del p-amminofenolo ed in acido fumarico, caratterizzato colle proprietà e colla forma cristallina.

Le aspartimmidi sostituite che avrebbero potuto formarsi per introduzione dell'amminofenolo nel doppio legame dovrebbero essere più stabili all'azione degli acidi, ma pur riservandomi di approfondire ulteriormente tale questione coll'azione diretta degli amminofenoli sull'acido aspartico, considero per ora questi composti come *derivati fumarici.*

Cristallizzate dall'alcool queste diammidi si presentano in laminette bianche splendenti, mentre con la spontanea evaporazione delle soluzioni cloroformiche o benzoliche molto concentrate, o col raffreddamento di soluzioni calde in acidi grassi liquidi (acetico, propionico, butirrico, valerianico) ed anche dal fenolo, esse si depongono in tavolette *gialle,* che hanno la stessa composizione e grandezza molecolare delle forme *bianche,* le quali si possono trasformare nelle *gialle,* anche colla semplice triturazione in un mortaio e queste, a loro volta, in *bianche* precipitando con acqua le soluzioni solforiche concentrate e fredde; così sembra che non sia il caso di invocare per esse una isomeria chimica come quella indicata delle forme *aldolica* ed *enolica,* ma che piuttosto si debbano considerare quali modificazioni fisiche (*enantiotropiche*) della stessa natura delle immidi ftaliche ed idroftaliche sostituite, già osservate e studiate in questo laboratorio.

Le stesse sostanze vennero anche ottenute dal dott. Luigi d'Emilio jun. facendo agire il calore sui fumarati acidi e neutri degli amminofenoli; invece nell'azione del cloruro di fumarile sugli stessi ed a seconda del solvente adoperato nella reazione (etere, benzolo, cloroformio, etere acetico, acetone) i prodotti che si formano sono diversi.

Infatti, accanto a piccole quantità di acidi ammici che *non sono derivati fumarici, ma maleinici,* si formano le precedenti diammidi insieme ad altre più complesse, aventi punti di fusione più alti ed una grandezza molecolare più elevata, pur presentando la stessa composizione centesimale.

Gli acidi gialli ottenuti, come già dissi, in soluzione benzolica dall'anidride maleica, sono più stabili degli acidi ammici pro-

venienti da anidridi sature, fatta eccezione dei derivati canforici ohe sono egualmente molto stabili. Per azione del calore essi non si trasformano nelle corrispondenti immidi, come avviene tanto facilmente in altri casi, per esempio in quello degli acidi ftalammici ed idroftalammici; ma danno inveoe le diammidi fumariche, le quali si possono formare anche col semplice riscaldamento delle loro soluzioni alcooliohe, in autoclave, dai 140° ai 150°.

Per ottenere le immidi degli acidi ammioi non è però indioata l'azione del calore, nella quale la maggior parte si trasforma in altri prodotti, ma bisogna servirsi di disidratanti, come l'ossicloruro di fosforo ed il cloruro di acetile, i quali, specie quest'ultimo, bisogna far agire in soluzione acetonica, per breve tempo, ed a blando calore a fine di evitare la parziale decomposizione dell'immide formata e la produzione di derivati clorurati di immidi sature [1]. In questo modo si ottengono rendimenti quasi teorici.

Ma le immidi così preparate sono bianche e non danno le forme *enantiotropiche*, nè mecoanicamente, nè per ricristallizzazione dai più disparati solventi. Esse sono molto stabili e possono essere bollite anche lungamente negli idrocarburi aromatici aventi un elevato punto di ebollizione e si possono mantenere nella paraffina fusa, anche a 360°, senza decomporsi notevolmente e senza dare composti isomerici.

Invece, tenute lungamente allo stato di fusione, fra 130° e 140°, in corrente di anidride carbonica secca, si trasformano parzialmente in immidi *gialle*, che hanno la medesima composizione delle *bianche*, da cui derivano, ma un punto di fusione più alto.

Queste immidi gialle sono volatili ed una maniera facile, se non conveniente, di prepararle, si è quella di scaldare dai 170° ai 180°, in una corrente di anidride carbonica secca, i corrispondenti acidi maleinammici.

L'immide sublima sulle pareti fredde del recipiente in aghi gialli che si possono distaccare facilmente e purificare con cristallizzazioni dall'acido acetico e dall'alcoole.

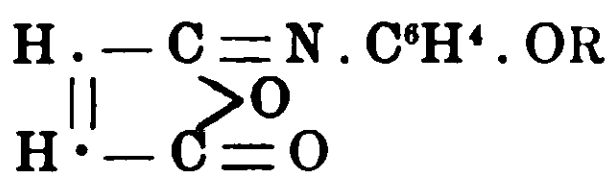
Dal fatto che la mescolanza delle due immidi (parti 9 della bianca e parti 1 della gialla) fonde a temperatura più bassa dei rispettivi punti di fusione di ognuna di esse, nonchè dal loro di-

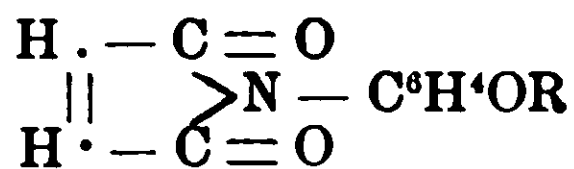
[1] Rend. Acc. Scienze fisiche e matematiche. III, vol. IV (1898), pag. 45

verso comportamento cogli etilati alcalini, come dirò in seguito, si può ritenere che non siano due forme *enantiotropiche*, come è il caso delle diammidi fumariche precedenti, ma che debbano invece considerarsi quali isomeri chimici.

Data la loro volatilità e visto che forniscono, sciolte negli alcali, lo stesso acido maleinammico dal quale provengono, non è dubbio che siano derivati *maleinici*, ed è anche probabile che all'una spetti la forma simmetrica ed all'altra quella asimmetrica previste dalla teoria.

Ammettendo per ora coll'Hoogewerff (1) che per azione del cloruro di acetile o dell'ossicloruro di fosforo sugli acidi ammici si ottengano le immidi asimmetriche (isoimmidi), allora alle immidi *bianche* ottenute col cloruro di acetile, spetterebbe la formula di struttura:

$$\begin{array}{l} H.-C=N.C^6H^4.OR \\ \;\;\,\| \quad\;\; >O \\ H.-C=O \end{array}$$

mentre a quelle *gialle*, dovrebbe assegnarsi quella simmetrica:

$$\begin{array}{l} H.-C=O \\ \;\;\,\| \quad\;\; >N-C^6H^4OR \\ H.-C=O \end{array}$$

con la quale andrebbe d'accordo anche la loro volatilità.

Come ho già accennato, queste due specie di immidi si differenziano nettamente per il loro comportamento con gli alcali e cogli alcoolati alcalini.

Infatti mentre le forme gialle si sciolgono in questi senz'altro. dando un liquido appena colorato in giallo, le bianche forniscono una intensa colorazione violetta (la p-ossifenilmaleinimmide solo rosso-sanguigna, quando si butta solida nell'alcoolato). ed i prodotti colorati così ottenuti, opportunamente isolati ed analizzati, corrispondono all'unione di una molecola di immide con una di alcoolato, secondo la formola:

$$C^4H^2O^2N-C^6H^4OR\,,\,C^nH^mOM'.$$

Questi prodotti sono analoghi a composti simili che ho già

(1) Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas, Hoogewerff e Van Dorp, vol. XII, pag. 12; vol. XIII, pag. 93.

ottenuti per azione degli alcoolati ed acetonati alcalini sulle immidi degli acidi citraconico ed itaconico [1].

Solamente in questi ultimi casi le immidi che danno cogli alcoolati i composti violetti non sono bianche, ma colorate in giallo.

La sublimazione degli acidi ammici gialli in corrente di anidride carbonica non è però la sola maniera di avere le immidi gialle volatili.

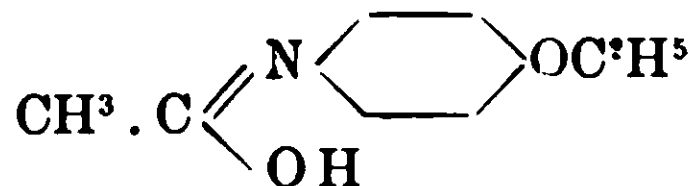
Insieme al dott. Marciano ho potuto anche ottenerle per disidratazione con anidride fosforica degli acidi ammici gialli, sospesi nel toluolo o nello xilolo, scaldati per molto tempo direttamente od a bagno-maria; ed è da notarsi che in questi casi l'anidride fosforica agisce in modo diverso deil'ossicloruro di fosforo e dal cloruro di acetile, dando principalmente le immidi simmetriche *gialle*, invece delle isoimmidi *bianche*.

L'anidride acetica che, in parte, agisce in maniera identica sugli acidi ftalammici sostituiti, formando immidi gialle, scompone intieramente gli acidi maleinammici in anidride maleica e nei derivati acetilici degli amminofenoli.

Il caso della sua azione sopra questi acidi è particolarmente istruttivo, poichè mostra con quanta oculatezza bisogna procedere per non confondere la soluzione solida di una sostanza incolore nella colorata, colla colorazione dipendente dalla isomeria o dalla monotropia.

Specialmente nel caso dell'acido p-etossifenilmaleinammico la fenacetina ottenuta da diverse reazioni era sempre gialla ed il colore si manteneva della stessa intensità anche dopo due o tre cristallizzazioni dallo stesso solvente.

L'ipotesi, abbastanza seducente, che qui si fosse formata la fenacetina *enolica:*

$$CH^3 . C \begin{matrix} \nearrow N \langle \bigcirc \rangle OC^2H^5 \\ \searrow OH \end{matrix}$$

prevista dalla teoria. era avvalorata anche dal fatto che il color giallo della sostanza si accentuava fortemente con l'acido elori·

[1] Rend. Acc. Scienze fisiche e matematiche di Napoli, fasc. 5 maggio 1906 e fasc. 12 dicembre 1906; Gazz. chim. ital., *36*, II, 364 e 723.

drico, quasi scompariva un momento prima della fusione e ricompariva nella sostanza fusa ed in quella risolidificata.

Ma, dopo una diecina di cristallizzazioni alternate da due solventi (alcol ed etere acetico) e dopo trattamenti con carbone animale, ho potuto liberarla da una sostanza gialla, che trattiene tenacemente e che sembra sia identica con altra che, nelle cristallizzazioni frazionate dall'acetone dei prodotti della reazione, il dott. L. Rossi riuscì ad isolare nelle ultime acque madri, in quantità troppo piccola però per essere analizzata.

Questa sostanza, che con acido cloridrico dà appunto una colorazione giallo-aranciata, fonde dai 155° ai 157° e si presenta in tavolette allungate di color giallo intenso, con vivissimo splendore, e, cosa notevole, data l'intensità del colore, senza sensibile pleocroismo.

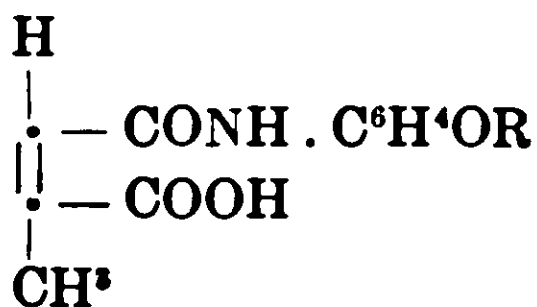
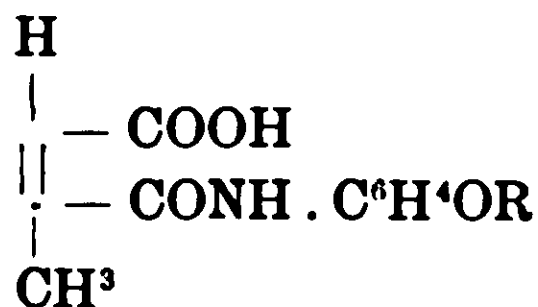
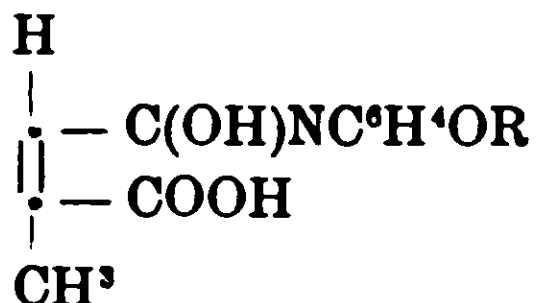
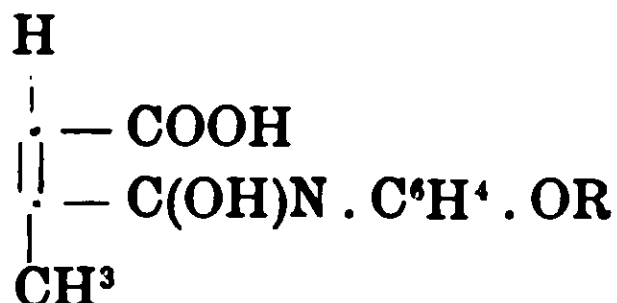
Allorchè si aggiunge una piccola quantità di questa sostanza gialla ad una soluzione calda di fenacetina incolora, ordinaria, nell'alcool o nell'etere acetico, per raffreddamento, si ottengono cristalli più o meno colorati in giallo, che presentano lo stesso pleocroismo e le stesse proprietà ottiche dei cristalli ottenuti nell'azione dell'anidride acetica sull'acido p-etossifenilmaleinammico e che evidentemente non sono altro che una soluzione solida della sostanza gialla fus. 155°-157° nella fenacetina.

In modo simile, se non identico, a quello presentato dall'anidride maleica e dall'acido fumarico e caratteristico per ognuna di esse, reagiscono altre anidridi, il cui comportamento fu studiato nel mio laboratorio da alcuni assistenti ed allievi.

Le anidridi, adoperate talvolta anche sotto forma di acidi, furono *la citraconica*, *l'itaconiea*, la *pirocinconica*, la *canforica*, *l'acido mesaconico*, ed il *canforico*.

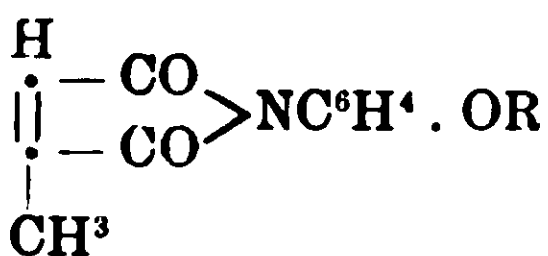
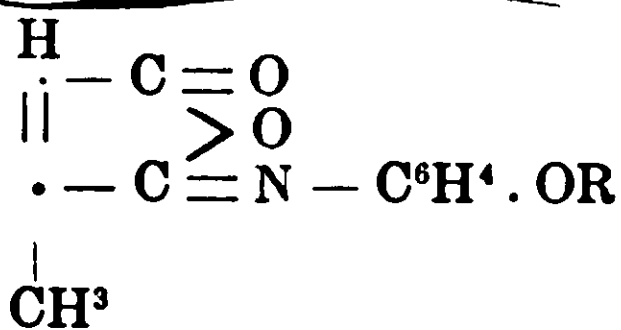
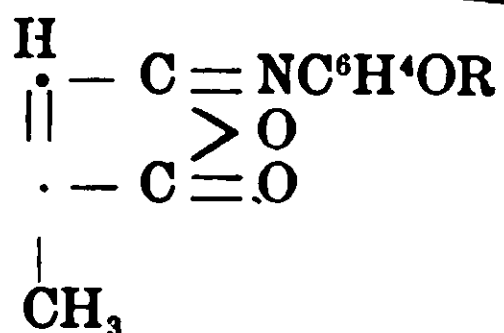
L'acido *isoftalico* ed il *tereftalico*, come pure basi diverse dai p-amminofenoli (*o-anisidina*, *p-toluidina*) vennero pure studiate a scopo di confronto o per altre ragioni.

L'*anidride citraconica* (metilmaleinica) per la presenza del metile potrebbe dare gli acidi ammici e le immidi previste dallo schema :

Acidi aldolici:

Acidi enolici:

Immidi:

V. *Simmetrica*

VI. *Asimmetriche*

```
H                              H
•— C = NC⁶H⁴OR                 •— C = O
||     > O                     ||     > O
•— C = O                       •— C = N — C⁶H⁴.OR
|                              |
CH3                            CH³
```

Essa non dà invece che un solo acido ammico ed una sola immide per ognuno degli amminofenoli (Ferrari, Pagniello). ed i composti finora ottenuti sono gialli. Gli acidi si colorano in violetto col cloruro ferrico e le immidi assumono lo stesso colore cogli alcali e cogli alcoolati alcalini.

Il laur. Schifani ha inoltre ottenuto due diammidi che si presentano solo nella forma bianca e che sono derivati mesaconici. Anche qui avviene ciò che fu già osservato per l'anidride maleinica, cioè che la diammide stabile è il composto centrosimmetrico.

Infatti l'*acido mesaconico* (metilfumarico) agisce in modo per-

fettamente analogo al fumarico. Non dà nè acidi ammici, nè immidi e le diammidi ottenute, corrispondenti alle fumariche della probabile costituzione:

$$\begin{array}{l} RO.H^4C^6.HN.OC.CH^3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad H.CO.NH.C^6H^4.OR. \end{array}$$

furono solamente le alchiliche. Mi riservo però di confrontarle colle metilaspartimmidi corrispondenti.

Il *cloruro di mesaconile*, bollente intorno agli 80° a 40 mm. di pressione, ottenuto per azione del PCl^5 sull' acido mesaconico secco e che rigenerava quantitativamente lo stesso acido fus. a 205° da cui era stato ottenuto, agisce suil'anisidina e sulla fenetidina disciolte nella benzina di petrolio anidra, in modo analogo al cloruro di fumarile, poichè accanto ad altri prodotti. fornisce derivati piano-simmetrici.

Infatti il dott. A. Marciano ottenne in questo modo gli aeidi p-metossi e p-etossifenilcitraconammioi identici a quelli preparati dall'anidride citraconica e capaci di dare ooll'isocianato di fenile questa anidride e non altre, accanto a metossifenilurea fus. a 186°.

L'*anidride itaconiea* fu una delle prime ad essere studiata dalla dott. Jone Foà ed il suo lavoro venne posteriormente completato dal dott. L. Rossi.

Questa anidride fornisce ognuno degli acidi ammici nelle tre forme distinte qui riassunte:

Acidi	ossifenil	metossifenil	etossifenilitaconammici	
bianchi	161°-162°	166°-167	165°-166	ottenuti direttamente in soluzione benzinica (Rossi).
gialli	118-119	144-145	148-149	ottenuti dalle immidi (Foà)
bianchi	97-98	135-136	134-135	

Solamente le forme gialle danno la reazione enolica, cioè la colorazione rosso-violetta col cloruro ferrico e se in base a questo carattere si volesse loro assegnare la struttura rappresentata dalle due formole seguenti:

I. $HOOC-C-CH^2.C(OH)N.C^6H^4.OR$ with $H-C-H$ doubly bonded below the central C

II. $RO.H^4C^6N(HO)C-C-CH^2.COOH$ with $H-C-H$ doubly bonded below the central C

allora per gli acidi bianchi resterebbero le altre due previste dalla teoria:

III.

$$HOOC-\overset{\displaystyle .}{}-CH^2.CO.NH.C^6H^4.OR$$
$$H-\overset{||}{\cdot}-H$$

IV.

$$RO.H^4C^6HNOC-\overset{\displaystyle .}{}-CH^2.COOH$$
$$H-\overset{||}{\cdot}-H$$

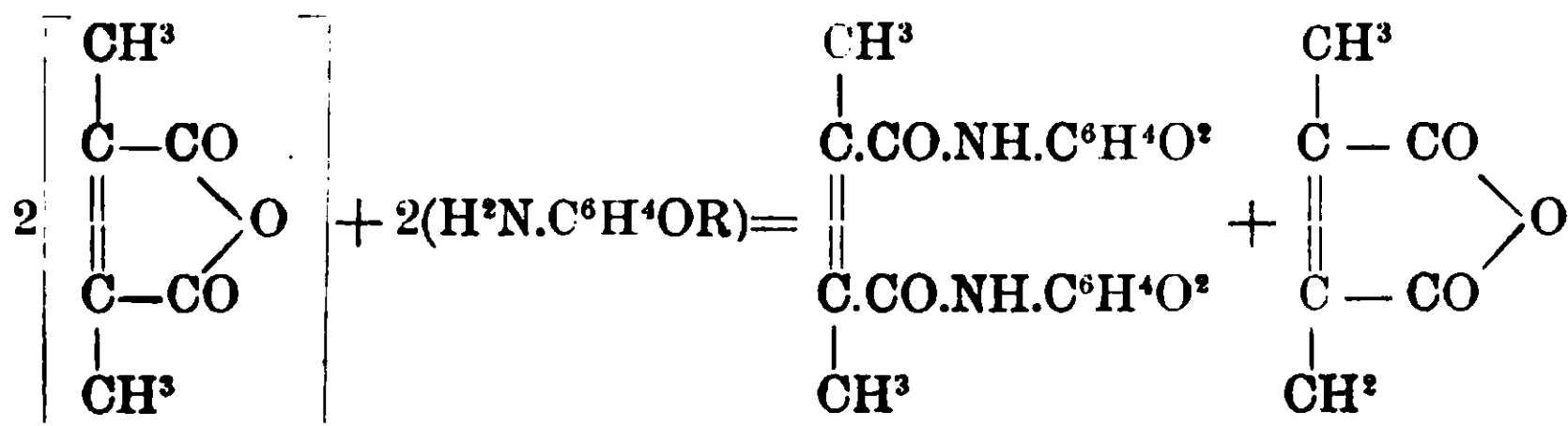
Ma appropriate ricerche per decidere quali di queste formole spettino ad ognuno degli indicati acidi itaconammici non vennero sin qui eseguite e la loro costituzione non può quindi essere accolta che con molta riserva.

Mescolando quantità equimolecolari di anidride itaconica e delle basi, sciolte separatamente in benzolo anidro, si ottengono gli acidi ammici bianchi a differenza delle anidridi maleinica e citraconica, che li danno gialli. Questi acidi hanno un punto di fusione più alto dei loro isomeri e non forniscono alcuna colorazione con cloruro ferrico, mentre idrolizzando le immidi si ottengono acidi gialli con punti di fusione intermedii, che si colorano in rosso violetto col cloruro ferrico e si trasformano, bolliti con acqua, in altrettanti acidi bianchi con un punto di fusione più basso. Il dubbio sorto che gli acidi provenienti dalle immidi potessero essere derivati citraconici piuttosto che itaconici, per una trasposizione molecolare subita dall'anidride alla elevata temperatura raggiunta nella preparazione di quelle, venne definitivamente risolto facendo agire su di essi l'isocianato di fenile che metteva sempre in libertà l'anidride itaconica; oltre a ciò, comunque preparati, gli acidi ammici non danno per fusione che una sola immide (gialla), diversa dalla corrispondente citraconica. Una volta però ottenuta l'immide non si è mai potuto da essa riavere l'acido ammico bianco preparato in soluzione benzolica, ma soltanto i suoi isomeri.

Le immidi itaconiche si presentano nella forma gialla, la quale si colora in rosso col $FeCl^3$ ed intensamente in violetto cogli alcali e cogli etilati alcalini e le diammidi, in una sola forma bianca non trasformabile nella gialla per ebollizione cogli acidi grassi.

Il comportamento dell'anidride pirocinconica sui p-amminofenoli, studiato dal dott. Gino Abati, si discosta notevolmente da quello delle anidridi precedenti. Se la reazione avviene in soluzione benzolica, e con molecole uguali dei reagenti, si separano i pirocin-

conammati dalle basi, mentre una parte dell'anidride si libera secondo l'equazione:

$$2\left[\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C-CO \\ \| \quad\; \rangle O \\ C-CO \\ | \\ CH^3 \end{array}\right] + 2(H^2N.C^6H^4OR) = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C.CO.NH.C^6H^4O^2 \\ \| \\ C.CO.NH.C^6H^4O^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C-CO \\ \| \quad\; \rangle O \\ C-CO \\ | \\ CH^2 \end{array}$$

Questi pirocinconammati però non sono stabili che allo stato solido; in soluzione alcoolico-acquosa non soltanto si scompongono impartendo al liquido una reazione acida, ma formano l' immide, scindendosi, in presenza di solventi poco dissocianti, anche a freddo in una molecola di anidride e due di amminofenolo, come si potè constatare nelle determinazioni dell'abbassamento molecolare dei pirocinconammati ottenuti coll'anisidina e colla fenetidına, eseguite in soluzione di bromuro d'etilene il primo, di nitrobenzene il secondo. Per il p-amminofenolo venne tentato il metodo che dette buoni risultati nella preparazione degli acidi ossifenilammici dell'anidride ftalica e Δ_1 tetraidroftalica. aggiungendo cioè al miscuglio di anidride pirocinconica e di p-amminofenolo polverizzati, tanto acetone sino a portar tutto in soluzione, e diluendo quindi il liquido con acqua. Con tale aggiunta si separò quasi la metà dell'anidride pirocinconica usata, mentre nella concentrazione a b. m. delle acque madri, dove era rimasto in soluzione il resto dell'anidride e tutto l'amminofenolo, non si ottenne altro che immide.

Nè miglior risultato potè aversi tentando di ottenere gli acidi pirocinconammici dai pirocinconammati alcalini per aggiunta di una quantità corrispondente di acido solforico diluito. In ambedue i casi sperimentati si osservò precipitazione immediata d' immide, per cui risulta che l'anidride pirocinconica è incapace di dare coi p-amminofenoli i relativi acidi ammici, a differenza delle anidridi analoghe maleica e citraconica, da cui differisce in questo come in tanti altri suoi caratteri chimici e fisici.

Un'altra particolarità dell'anidride pirocinconica nei composti immidici ottenuti coi p-amminofenoli e che la avvicina all'anidride maleinica è questa: che nell'analisi elementare si ottengono per il carbonio dei valori molto inferiori ai teorici, con differenze che raggiungono sino il 30 $^0/_0$, malgrado si sia variato il metodo di

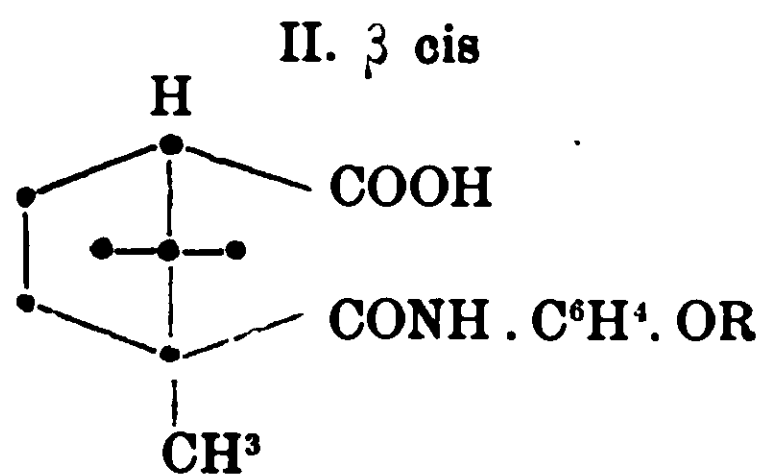
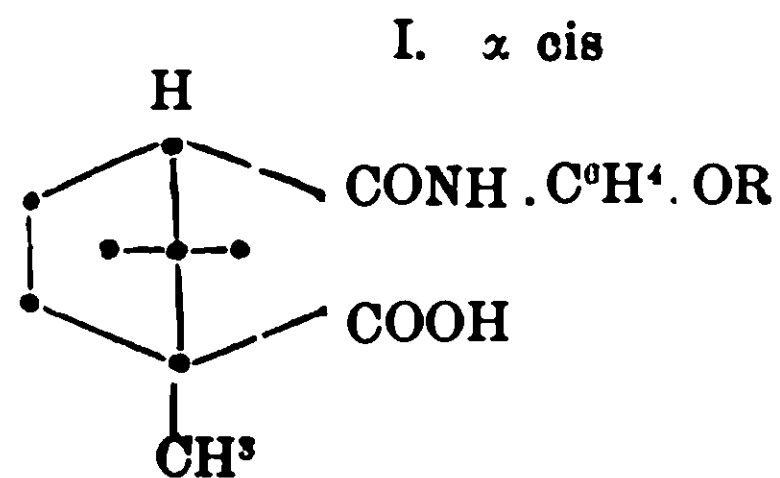
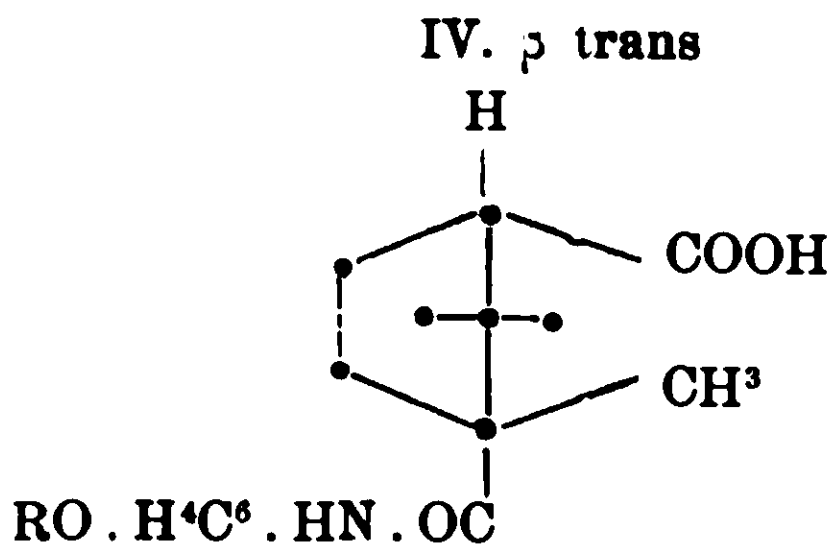
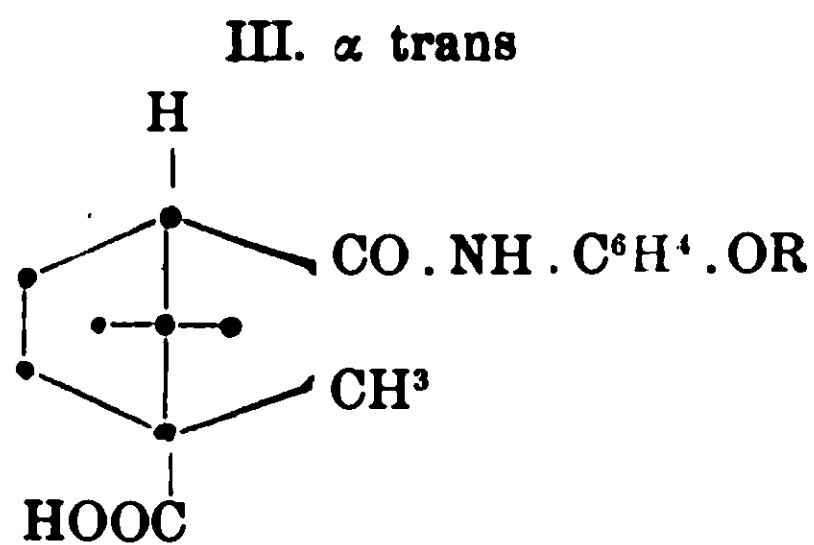
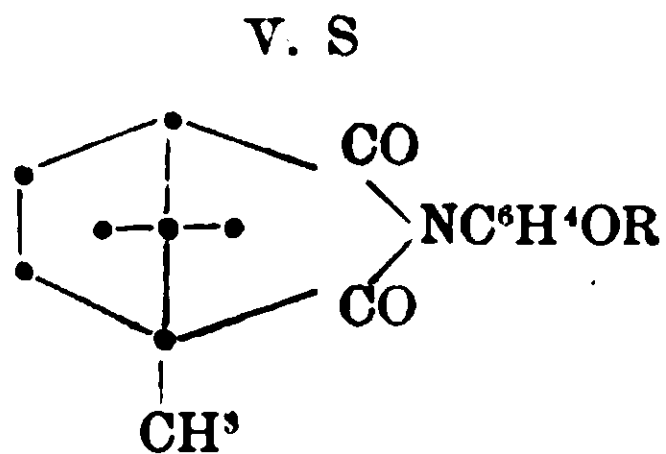
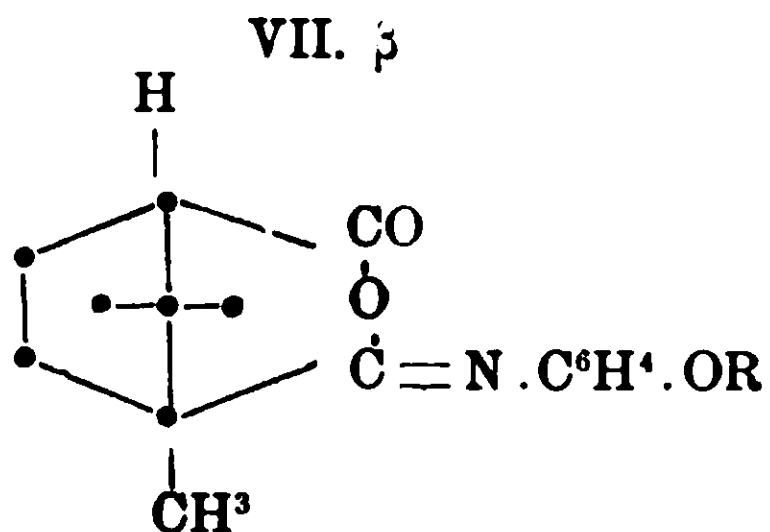
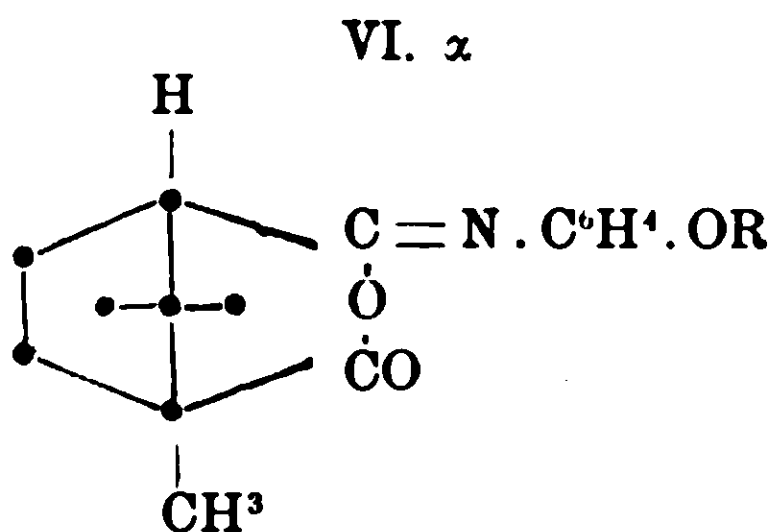
combustione dall' eseguirla in canna aperta con o senza corrente continua di ossigeno, o in canna chiusa mescolando la sostanza sia con ossido di rame, sia con cromato di piombo. Non può esservi dubbio d'altra parte, sulla loro composizione dato il modo di formazione ed i valori ottenuti dell' idrogeno, dell' azoto e del peso molecolare.

Allo scopo di raccogliere dati sulla influenza esercitata dalla posizione del gruppo NH^2 rispetto all'ossialchile nucleo aromatico dell'amminofenolo, nel riguardo della formazione di isomeri diversamente colorati, si fecero reagire gli acidi ftalico, maleico, citraconico ed itaconico sulla o-anisidina. (Dott. Allegri).

Ma con questa base non si poterono ottenere altro che gli acidi e le immidi previste dalla teoria; di color giallo quelli provenienti dalle anidridi maleinica e citraconica, di color bianco quelli derivanti dalla ftalica ed itaconica. Tanto gli acidi gialli che i bianchi si colorano in un tempo più o meno lungo col cloruro ferrico in rosso-violetto, e fra le immidi soltanto la citraconica dà, molto intensamente, una simile colorazione colla potassa alcoolica.

Il caso di un'anidride senza doppio legame e paragonabile alle indicate, cioè la succinica, venne già da molto tempo studiato, [1] anche per via dell'azione terapeutica dei suoi derivati coi p-amminofenoli (pirantina); ma con essa non si ottennero mai composti diversi dai previsti, sempre in una sola forma: la bianca.

Anche l'anidride d-canforica ordinaria per le sue analogie colla succinica e ad un tempo colle anidridi non sature venne particolarmente studiata. Per l'introduzione del resto dell' amminofenolo in uno o nell'altro carbossile di questa anidride malenoide, a prescindere da isomerie ottiche o da quelle che provvengono dalla forma enolica del gruppo CONHR, (che in questo caso si esclude) si può prevedere l'esistenza dei seguenti acidi ammici, paragonabili a quelli che derivano dall'anidride citraconica:

[1] Gazz. chim. XXV p. II, p. 515.

mentre una trasposizione che avvenga nel carbossile darebbe luogo a derivati dell'acido isocanforico fumaroide, simili a quelli provenienti dall'acido mesaconico [1]:

Potendo dare immidi con eliminazione di acqua solamente le forme malenoidi I e II, secondo il modo come questa si forma, si possono ottenere o la immide simmetrica:

o le due asimmetriche:

le quali corrispondono alle immidi citraconiche.

[1] Secondo Ossian Aschen (Ber., XXVII, 1894 (2)) l'acido mesaconico è paragonabile all'isocanforico, poichè come questo non dà la corrispondente anidride. Invece R. Anschütz (Ber., XXX, 2652 (3)) lo paragona al canforico per il modo con cui si eterifica.

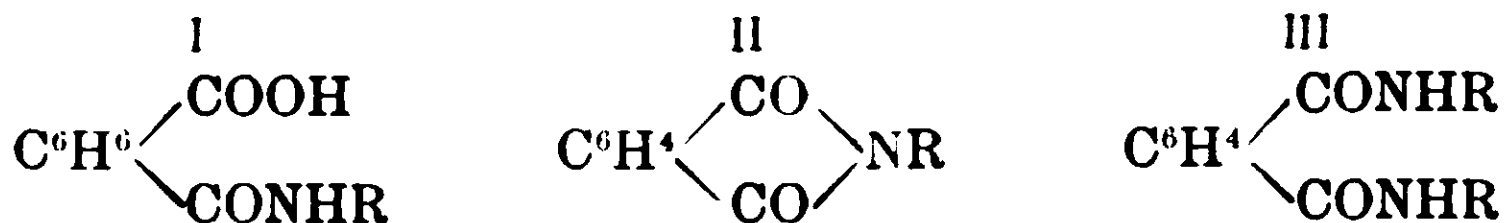
Nel fatto però i Dri Leone e Carlo d'Emilio (ai quali affidai la ricerca) non hanno potuto ottenere che una parte dei composti previsti e cioè: 4 acidi ossifenilcanforammici, di cui due non ben caratterizzati; un acido metossi, anche non classificato e gli acidi α cis e β cis etossifenilcanforammici. Inoltre hanno preparato solamente le tre immidi simmetriche; questo argomento verrà perciò in seguito ripreso.

Uno studio invece più completo, anche nel riguardo di alcune proprietà fisiche, sui prodotti che si ottengono nell'azione dell'anidride canforica sulla β toluidina, molto più stabile degli amminofenoli, ha fatto per mio incarico il laureando F. De Notaris.

Ad eccezione delle diammidi, che egli non potè ottenere neanche sostituendo all'anidride il cloruro di canforile, egli preparò tutti gli acidi ammici e le immidi previste, di cui, coadiuvato dall'assistente Dott. Gino Abati, determinò la densità, il potere rotatorio ed in alcuni casi anche la rifrazione molecolare.

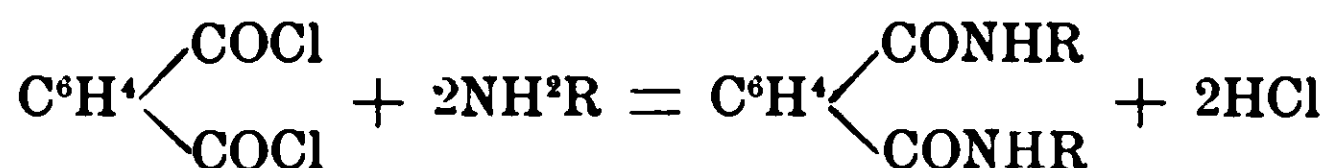
Però tutti i derivati canforici, come i succinici, sin qui studiati nel mio laboratorio, non si presentano che in una sola modificazione di colore: la bianca e per quanto viene esposto in questo lavoro e per quanto ho potuto riscontrare nella letteratura [1] il colorito giallo si manifesta specialmente in quei derivati di acidi bibasici, sia grassi che aromatici, i quali contengono doppi legami.

Per studiare inoltre l'influenza della isomeria di posizione nella reazione degli acidi bicarbossilici sugli amminofenoli, ho affidato lo studio dell'azione degli acidi isoftalico e tereftalico sopra gli stessi ai Dott. Pugliese e Selvaggi. E' noto che questi due acidi non dànno anidridi e che mentre per l'acido ftalico ordinario si conoscono derivati colle ammine e coi p-amminofenoli corrispondenti (senza tener conto di formole dissimetriche) alle formole di costituzione:

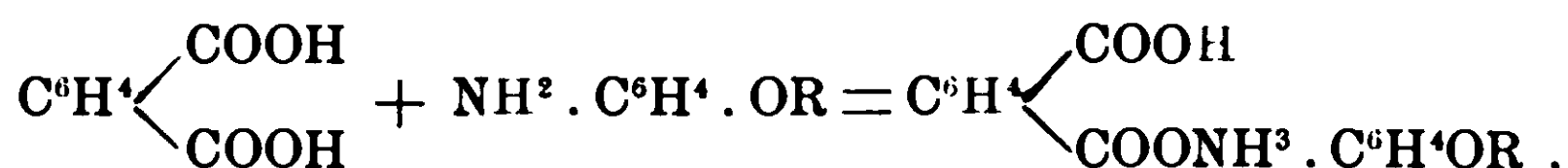
$$\text{I}\quad C^6H^4\begin{cases}COOH\\CONHR\end{cases}\qquad \text{II}\quad C^6H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!NR\qquad \text{III}\quad C^6H^4\begin{cases}CONHR\\CONHR\end{cases}$$

e cioè gli acidi ftalammici (I), le ftalimmidi (II) e le ftaldiammidi (III), per gli acidi isoftalico e tereftalico non si ottennero ancora derivati corrispondenti alle formole I e II, ma soltanto le diammidi

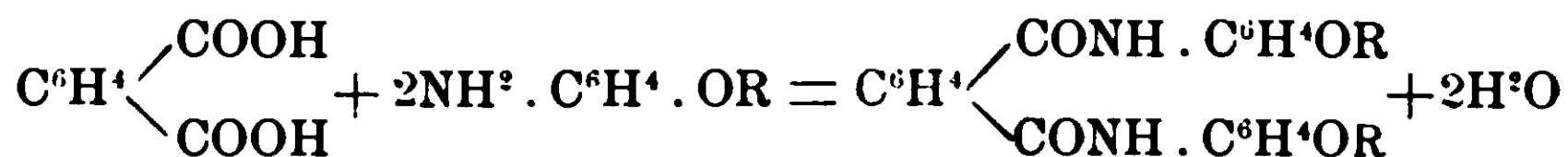
[1] Sopra 78 acidi ammici provenienti da acidi bibasici non saturi 3 sono giallicci o gialli, sopra 80 immidi alifatiche 4 sono gialle; sopra 165 immidi provenienti da acidi alifatici ed aliciclici con basi aromatiche 27 sono colorate in giallo e sopra 262 immidi di acidi aromatici con basi grasse ed aromatiche 26 sono gialle.

della formola III. preparate sempre per azione dei rispettivi cloruri acidi sulle ammine, secondo l'equazione chimica:

$$C^6H^4\langle{COCl \atop COCl} + 2NH^2R = C^6H^4\langle{CONHR \atop CONHR} + 2HCl$$

Si trattava ora di vedere se, usando invece dei cloruri gli acidi, poteva aver luogo una condensazione cogli amminofenoli, ed in quali condizioni.

Operando in soluzione alcoolica ed a molecole eguali, nel caso dell'acido isoftalico, non abbiamo ottenuto che dei sali acidi, secondo l'equazione:

$$C^6H^4\langle{COOH \atop COOH} + NH^2 . C^6H^4 . OR = C^6H^4\langle{COOH \atop COONH^3 . C^6H^4OR} ,$$

ed anche con una certa difficoltà nel caso del p-amminofenolo, mentre invece per l'acido tereftalico non s'è avuta alcuna reazione, probabilmente per la sua quasi insolubilità e per il debole carattere acido che esso presenta. Se si opera invece senza solvente, riscaldando a temperatura abbastanza elevata il miscuglio dell'acido e dell'ammina, si formano, sia adoperando le due sostanze a molecole eguali, sia usando per una molecola di acido due di ammina, solamente le diammidi, secondo la reazione:

$$C^6H^4\langle{COOH \atop COOH} + 2NH^2 . C^6H^4 . OR = C^6H^4\langle{CONH . C^6H^4OR \atop CONH . C^6H^4OR} + 2H^2O$$

Tuttavia non fu possibile estrarre dalla massa, dopo il riscaldamento, la diammide nè nel caso del trattamento dell'acido isoftalico col p-amidofenolo e la p-anisidina, nè nel caso del trattamento dell'acido tereftalico col p-amidofenolo. Avviene tale un'alterazione durante il riscaldamento, pur operando in corrente d'anidride carbonica, che non si riuscì ad isolare dei prodotti puri e in quantità sufficiente per un esame analitico che nella reazione dell'acido isoftalico colla p-anisidina ed in quelle dell'acido tereftalico colla p-anisidina e p-fenetidina.

In questi processi di preparazione delle diammidi si è talvolta osservato che estraendo con alcool a caldo si otteneva un liquido colorato fortemente in azzurro, e nella purificazione dei prodotti si ottenevano accanto a porzioni abbastanza scolorite, sostanze fortemente colorate in azzurro, poco solubili in alcool, ma che non furono ulteriormente studiate.

Nel seguente quadro sono riassunte col loro punto di fusione colore, le sostanze ottenute nel presente lavoro:

Acidi ammici	Colore	p. f.	Immidi
			Derivati maleinic
Ac. p–ossifenilmaleinammico	giallo	182°	p ossifenilmaleinimmide
» » metossifenilmaleinammico	»	180-181°	p metossifenil »
» » etossifenilmaleinammico	»	181-182°	p· » »
—			p-etossifenil »
—			p- » »
			Derivati fumarie
—			—
—			—
—			—
—			—
—			—
—			—
			Derivati citraconi
Ac. p–ossifenilcitraconammico	giallo	153 156°	p-ossifenilcitraconimmide
» » metossifenil »	»	167°	p-metossifenil »
» » etossifenil »	»	162°	p-etossifenil »
			Derivati mesaconi
—			—
—			—
—			—
			Derivati itaconic
Ac. p–ossifenilitaconammico	bianco	161-162°	p-ossifenilitaconimmide
» »	giallo	118-119°	
» »	bianco	97-98°	
» p-metossifenilitaconammico	»	166-167°	p–metossifenilitaconimmid
» »	giallo	144-145°	
» »	bianco	185-136°	

p. f.	Diammidi	Colore	p. f.
154-155°	—		
145-146°	—		
148°,5	—		
127°	—		
134-135°	—		
	p-ossifenilfumardiammide	bianca	infusibile
	» »	gialla	»
	p-metossifenil »	bianca	215-216°
	» »	gialla	»
	p-etossifenil »	bianca	223°
	» »	gialla	»
170°			
116°			
109°			
	p-metossifenilmesacondiammide	bianca	206°
	p-etossifenil »	»	205°
104-105°	p ossifenilitacondiammide	grigia	173-174°
101-102°	p-metossifenilitacondiammide	grigia	155-156°

Acidi ammici	Colore	p. f.	Immidi
			Derivati itaconici
Ac. p-etossifenilitaconammico	bianco	165-166°	p-etossifenilitaconimmide
» »	giallo	148-149°	
» »	bianco	134-135°	
			Derivati pirocinconic
—			p-ossifenilpirocinconimmide
			» »
—			p-metossifenil »
			» »
—			p-etossifenil »
			» »
			Derivati ftalici, citracon itaconici e maleinici
Ac. o-metossifenilftalammico	bianco	168-169°	o-metossifenilftalimmide
» o-metossifenilcitraconammica	giallo	116-117°	o-metossifenilcitraconimmide
» o-metossifenilitaconammico	bianco	128-129°	o-metossifenilitaconimmide
» o metossifenilmaleinammico	giallo	144-145°	—
			Derivati canforici
Ac. p-ossifenilcanforammico α cis	bruno	165°	p-ossifenilcanforimmide
» » α trans	roseo	226°	
» » α ?	»	infusibile	
» » ?	bianco	185°	
» p-metossifenil » ?	»	198°	p-metossifenil »
» p etossifenil » α cis	»	199°	p-etossifenil »
» » α trans	»	184°	
» » α cis	»	110°	
			Derivati isoftalici e teref
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—

p. f.	Diammidi	Colore	p. f.
99-100°	p-etossifenilitacondiammide	grigia	155-156°
200°	—		
»			
139°	—		
»			
117°	—		
»			
155-156°	—		
98 99°	—		
112-113°	—		
218°	—		
110°	—		
114°	—		
—	p-metossifenilisoftaldiammide	bianca	268°
—	p- « tereftaldiammide	»	246-248°
—	p-etossifenil »	grigia	infus. a 300°

II.

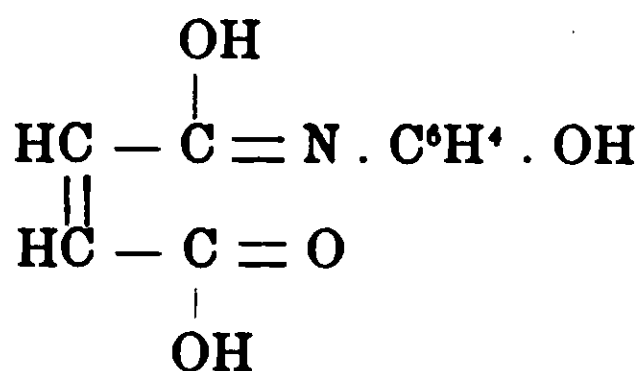
Parte sperimentale.

Derivati maleinici e fumàrici.

(A. PIUTTI)

A) Acidi ammici.

a) *Acido p- ossifenilmaleinammico.*

$$\begin{array}{l} \qquad\quad OH \\ \qquad\quad | \\ HC - C = N . C^6H^4 . OH \\ \| \\ HC - C = O \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OH \end{array}$$

Preparazione. — Mescolando, anche all'oscuro, soluzioni acetoniche di p-amminofenolo, ottenuto scomponendo il suo cloridrato coi carbonati o coi bicarbonati alcalini, e di anidride maleica, si ottiene questo acido sempre colorato in bruno e mai di un bel giallo canarino come i corrispondenti derivati alchilici. Per ottenerlo tale bisogua procedere nel modo seguente:

La quantità che corrisponde ad un peso molecolare di anidride maleica (gr. 5) si scioglie nel benzolo anidro, in cui rimane indisciolto un po' di acido che accompagna quasi sempre l'anidride e la soluzione si filtra rapidamente in altra di solfito di p-ammino-fenolo (gr. 5,6), preparato di fresco per azione del solfito sodico sul cloridrato. Non occorre che tutto il solfito sia disciolto nell'acetone. poichè bisognerebbe a questo scopo impiegare una quantità eccessiva del solvente; anche se esso si trova in massima parte sospeso nella soluzione benzol-acetonica, finisce di sciogliersi colla prolungata ebollizione a ricadere e colla distillazione successiva al terzo, si ottiene un liquido limpido, colorato in giallo bruno da cui col raffreddamento si depone l'acido maleinammico sotto forma di croste mammellonari o di rosette gialle pesanti, che si seccano nel vuoto e si conservano all'oscuro.

Proprietà. — Insolubile nell'acqua, pochissimo solubile quasi insolubile, nell'etere e nel benzolo, discretamente solubile, specialmente a caldo, nell'etere acetico, acetone, e nell'alcool da cui per

evaporazione spontanea si depone in croste gialle, costituite da fini aghi, che fondono a 182.° Aggiungendo acqua calda alla soluzione alcoolica, pure riscaldata, l'acido si depone col raffreddamento in prismetti giallo-verdastri, che imbruniscono alla luce. La soluzione acquoso-alcoolica trattata con qualche goccia di cloruro ferrico non dà, nè subito, nè dopo molto tempo, alcuna colorazione.

Analisi:

I. Sostanza: gr. 0,2497; H^2O gr. 0.105; CO^2 = gr. 0,5301.

II. Sostanza: gr. 0,2048, trattata col metodo Kjeldahl fornì una quantità di NH^3 equiv. a cm.^{3} 9,60 di NaOH $^N/_{10}$ = mgr. 13.44 di N.

III. Sostanza gr. 0,2319; NH^3 equivalente a cm.^{3} 11,1 di NaOH $^N/_{10}$ = mgr. 15,54 di N.

Da cui in 100 parti:

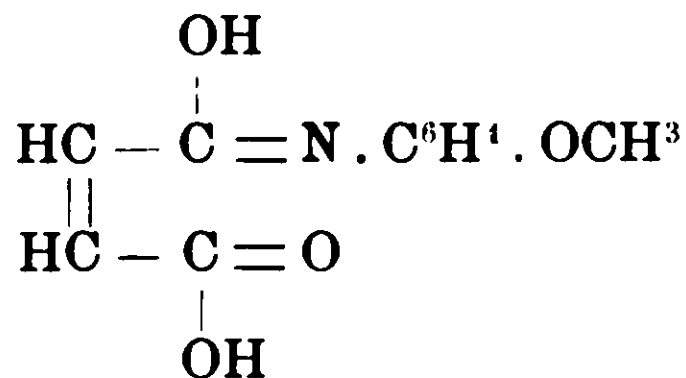
	Trovato			Calcolato
	I	II	III	per $C^{10}H^9NO^4$
C	57.89	—	—	57,97
H	4.67	—	—	4,35
N	—	6,56	6.70	6,76

Determinazione acidimetrica. Si adopera come indicatore la fenolftaleina, ma anche con questa non si coglie esattamente il momento in cui avviene il cambiamento di colore.

Sostanza: gr.. 0.2145; NaOH $^N/_{10}$ cm^3 10.8 = mgr. 43,2 di NaOH da cui:

Equivalente di neutralizzazione { trov: 198.6 / calc: 207.

b) *Acido p-metossifenilmaleinammico.*

```
          OH
          |
HC — C = N . C6H4 . OCH3
||
HC — C = O
          |
          OH
```

Preparazione. — Si depone, dopo qualche istante, sotto forma di un precipitato giallo cromo, mescolando le soluzioni benzoliche di molecole uguali di anidride maleica (gr. 10, sciolti in gr. 100 di

benzolo anidro) ed anisidina (gr. 12,55, sciolta in 150 gr. di benzolo anidro).

Si nota un forte aumento di temperatura e durante l'aggiunta della soluzione benzolica dell'anidride in quella dell'amminofenolo si sviluppa una colorazione aranciata, che in breve scompare colla formazione del precipitato giallo. Questo si raccoglie alla pompa si lava più volte con benzolo anidrido e si scalda dai 60° ai 70° sino a che non perde di peso. Rendimento 98. 6%.

Proprietà. Insolubile nel benzolo, anche all'ebollizione; si scioglie a caldo nell'alcool da cui cristallizza in piccoli aghi, giallo-canarino, dicroici, splendenti o in lunghi prismi gialli dotati di pleocroismo giallo-verdastro poco deciso, aventi una estinzione obbliqua con angolo di circa 10°. Fondono dai 180° ai 181° in un liquido giallo da cui si sviluppano bolle gasose.

Le soluzioni acquose forniscono col cloruro ferrico da principio una colorazione giallo-bruna che diventa a poco a poco violetta.

Analisi:

I. gr. 0,2342 di sostanza, fornirono gr. 0,1068 di H^2O e gr. 0,5162 di CO^2.

II. gr. 0,1992, dettero, col metodo Kjeldahl una quantità di NH^3 corrispondente a cm³ 9.05 di NaOH $^N/_{10}$ = mgr. 12,67 di N.

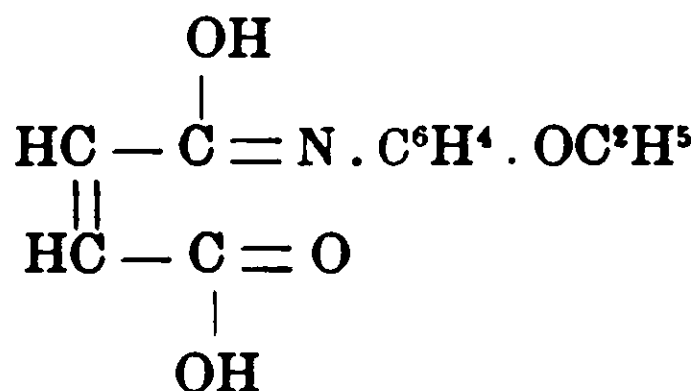
Ossia in 100 parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C^{11}H^{11}NO^4$
C	60,11	—	59,73
H	5,10	—	4,98
N	—	6.36	6,34

Determinazione acidimetrica. — Coll'indicatore fenolftaleina, gr. 0.1931 di sostanza richiesero 9.0 cm³ di NaOH $^N/_{10}$, corrispondente a gr. 0.036 di NaOH. Da cui:

Equivalente di neutralizzazione { trovato 214.5; calcolato 221.

c) *Acido p-etossifenilmaleinammico.*

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad OH \\ \quad\quad\quad | \\ HC - C = N . C^6H^4 . OC^2H^5 \\ \,\| \\ HC - C = O \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad OH \end{array}$$

Preparazione. — Si ottiene come l'acido precedente, con notevole sviluppo di calore, mescolando soluzioni benzoliche di uguali molecole dei componenti. Con gr. 10 di anidride maleica sciolta in 80 gr. di benzolo anidro e gr. 14.1 di fenetidina disciolta in 150 gr. di benzolo, si ottengono gr. 23.7 di prodotto cioè il 98.3% della quantità teorica.

Questo prodotto ripetutamente lavato con benzolo fonde dai 181° ai 182° imbrunendo, ma piccole quantità di impurezze ne abbassano notevolmente il punto di fusione.

Proprietà. — Insolubile nel benzolo e nell'acqua, poco solubile nell'etere, si scioglie bene a caldo nell'alcool, da cui cristallizza col raffreddamento in aghi gialli, sottilissimi, aggruppati a sfere che occupano tutto il liquido per modo che si può capovolgere il bicchiere senza che fuoriesca il contenuto. Può anche cristallizzare in lunghi prismi di un giallo canarino, aggruppati a ciuffi, se la soluzione alcoolica si raffredda molto lentamente sotto una campana. Questi cristalli presentano un pleocroismo poco sensibile, estinzione inclinata formante un angolo di 19°-20°, uscita di una bisettrice con angolo degli assi ottici piuttosto grande.

E' ugualmente solubile nell'acetone, specie a caldo, e cristallizza da esso in mammelloni gialli formati da sottili aghi. La soluzione alcoolica dà col percloruro di ferro una colorazione giallo-bruna che a poco a poco diventa violetta sino ad assumere una colorazione violetta intensa.

Analisi:

I. Sostanza gr. 0.2298, CO^2 = gr. 0,5205; H^2O = gr. 0,1126.

H. Sostanza gr. 0,2291, CO^2 = gr. 0,5149; H^2O = gr. 0,1184.

III. Determinazione dell'azoto col metodo Kieldahl: sostanza gr. 0,2022; iposolfito $\frac{N}{14}$ corrispondente all'eccesso di H^2SO^4 $\frac{N}{7}$

non saturato dall' NH^3 svolta dalla sostanza = cm^3 18,1; H^2SO^4 $\frac{N}{7}$ impiegato cm^3 15; azoto corrispondente all' NH^3 mgr. 11,9. Ossia in 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $C^{12}H^{13}NO^4$
	I	II	III	
C	61,33	61,29	—	61,23
H	5,44	5,78	—	5,54
N	—	—	5,88	5,96

Determinaziane acidimetrica — Si esegue sciogliendo l'acido nell'alcool puro ed allungando con acqua sino ad incipiente intorbidamento. Indicatore fenolftaleina.

Sostanza gr. 0,207, NaOH $\frac{N}{5}$ cm^3 4.65 = gr. 0.0372 di NaOH

Da cui:

Equivalente di neutralizzazione { trovato 222,5 / calcolato 235.

Azione del calore sulla soluzione alcoolica — Facendo bollire a ricadere, anche per diverse ore, la soluzione di questo acido (p. 4) nell'alcool a 96° (p. 100), dalla soluzione piuttosto bruna, con successive concentrazioni, si ottiene quasi tutto l'acido inalterato. Se invece la soluzione alcoolica si scalda in autoclave dai 140° ai 150° per 5-6 ore, dal liquido, non molto colorato, si ricava il 10-12 °/₀ di una sostanza cristallizzata in minuti aghi bianchi, che fonde a 225° e che mediante l'analisi, il peso molecolare ed il confronto con altra preparata direttamente, per azione del calore sul fumarato acido di fenetidina, venne riconosciuta per *p-etossifenilfumardiammide:*

$$\begin{array}{r} HC\,.\,CONH\,.\,C^6H^4\,.\,OC^2H^5 \\ \| \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \\ H^5C^2O\,.\,H^4C^6\,.OC\,.\,CH \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \end{array}$$

Infatti:

I. Gr. 0,1940 di sostanza fornirono gr. 0,485 di CO^2 e gr. 0.108 di H^2O.

II. gr. 0,140 di sostanza scomposta col metodo di Dumas fornirono cm^3 9.4 di N a 16° e 768 mm., ossia a 0° e 760 mm. = cm^3 8.97 corrispondenti a mgr. 11.217 di azoto. Ossia in 100 parti:

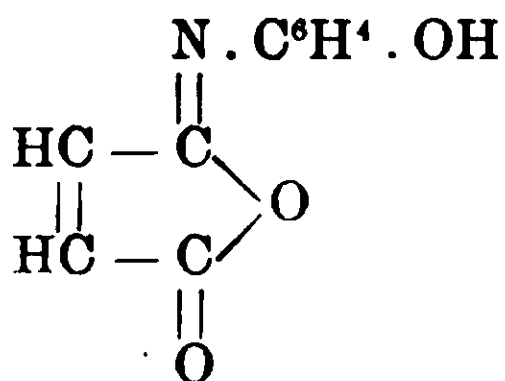
	Trovato I	II	Calcolato per $C^{20}H^{27}N^{2}O^{4}$
C	68,18	—	67,80
H	6,18	—	6,22
N	—	8,01	7,96

Lo studio di questa diammide è rimandata al capitolo delle *diammidi.*

B). Immidi

a) *Asimmetriche*

p.ossifenilmaleinimmide.

```
      N . C⁶H⁴ . OH
      ||
HC — C\
||     >O
HC — C/
      ||
      O
```

Preparazione — L'acido p·ossifenilmaleinammico, seccato a 100°, si addiziona con venti volte il suo peso di acetone anidro e sette volte il peso di cloruro di acetile e la miscela si scalda a ricadere a b. m., sino a che tutto è disciolto. Quindi nello stesso recipiente, mantenuto caldo, si fa passare una corrente di aria secca, sino a che, allontanati l'acetone, l'eccesso del cloruro di acetile ed i prodotti secondari volatili che si formano nella reazione, ciò che richiede qualche ora, rimane un residuo bruno, cristallino, il quale disciolto a ricadere in poco alcool, depone col raffreddamento un prodotto gialletto che ricristallizzato un paio di volte dall'alcool si ottiene perfettamente bianco.

Proprietà — Questa immide è quasi insolubile nell'acqua, tanto fredda che bollente, poco solubile nell'alcool freddo, molto nel bollente, da cui si depone col raffreddamento in cristallini aghiformi, riuniti a ciuffi od a rosette, che fondono dai 154° ai 155°.

Allungando la soluzione con acqua bollente non si intorbida, ma a freddo, l'immide si depone in prismetti bianchi pesanti. Nell'etere freddo è poco solubile, un po' di più nel caldo; per lenta evaporazione del solvente rimane sotto forma di prismetti bianchi opachi.

In modo analogo si comporta col tetracloruro e col solfuro di carbonio.

Nel benzolo, etere acetico, acetone, cloroformio, è invece molto solubile anche a freddo, specie in questi due ultimi solventi.

Analisi:

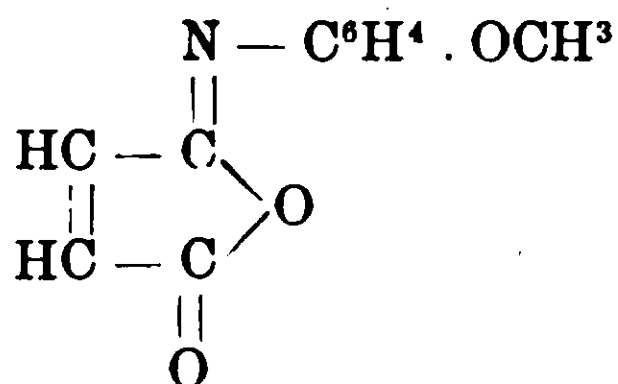
Determinazione dell'azoto (metodo di Kjeldahl) — Sostanza gr. 0,2134; H^2SO^4 $^N/_{10}$ neutralizzato dall'ammoniaca sviluppata cm³ 11.3 = mgr. 15.82 di azoto. Ossia in 100 parti:

Calcolato per $C^{10}H^7NO^3$: N 7,40; Trovato: N 7,41.

Determinazione del peso molecolare (metodo crioscopico, solvente: acido acetico costante 39).

Concentrazione	Abbass. termom.	Coeff. di abb. termom.	Peso molec.	
			Trovato	Calcolato
1,0187	0°,195	0,1914	203,7	189
1,3387	0°,260	0,1942	200,8	

p-metossifenilmaleinimmide.

```
       N — C⁶H⁴ . OCH³
       ||
HC — C\
||      >O
HC — C/
       ||
       O
```

Preparazione — Gr. 5 di acido p.metossifenilmaleinammico secco si mantengono a b. m. a riflusso, con gr. 36 di acetone e gr. 15 di cloruro di acetile sino a che la soluzione è completa; quindi scaldando a leggero calore in corrente di aria secca si eliminano il solvente, i reagenti ed i prodotti secondari. Rimane così un residuo cristallino, colorato in verde scuro, che, lavato con poco alcool e raccolto alla pompa diventa perfettamente bianco.

Proprietà — Insolubile o quasi nell'acqua fredda e bollente, poco solubile nell'alcool freddo, molto nel bollente, da cui col raffreddamento si rapprende in una massa di cristalli incolori, tabulari, allungati, con estinzione retta.

Aggiungendo alla soluzione alcoolica acqua bollente sino a che incomincia l'intorbidamento l'immide si depone in una massa di piccoli aghi fusibili a 145°-146°.

Nell'etere è poco solubile a freddo, un po' più a caldo; egualmente si comporta col tetracloruro e col solfuro di carbonio, dai quali cristallizza in aghetti. Nel benzolo, etere acetico. acetone e cloroformio è solubilissimo anche a freddo e cristallizza da essi, in generale, meglio della immide precedente.

Analisi:

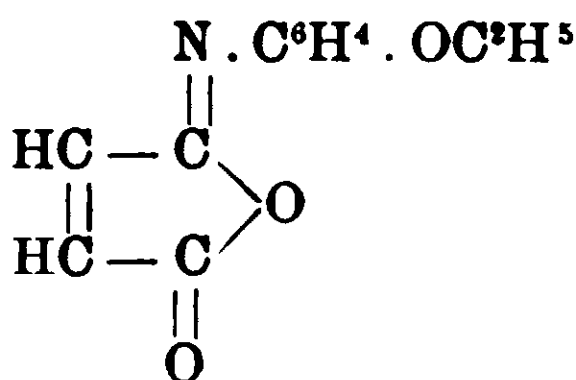
Determinazione dell'azoto. (Metodo Kieldahl) — Sostanza: gr. 0,2490; $H^2SO^4\ ^N/_{10}$ neutralizzato dall'ammoniaca prodotta: cm^3 12,1 = mgr. 16,94. Ossia in 100 parti:

Calcolato per $C^{11}H^9NO^3$: N 6,89; trovato: N 6.78.

Determinazione del peso molecolare. (Metodo crioscopico, solvente acido acetico, costante 39).

Concentrazione	Abbass. termom.	Coeff. di abb. termom.	Peso molec.	
			Trovato	Calcolato
1,088	0,205	0,1849	210.9	203.

p etossifenilmaleinimmide.

```
        N . C6H4 . OC2H5
        ||
HC — C
||       >O
HC — C
        ||
        O
```

Preparazione — L'acido p-etossifenilmaleinammico ben polverato e secco si fa bollire a ricadere a b. m. con 15 volte il suo peso di acetone e 5 volte il peso di cloruro di acetile. Esso si scioglie a caldo nella miscela con colorito giallo, che alla fine dell'operazione tende al bruno.

Se la soluzione si lascia a sè per qualche ora diventa verde e per trasparenza di un bel rosso rubino; conviene perciò, non appena cessato il riscaldamento, eliminare i prodotti volatili con aria calda e secca e lasciare poi per qualche tempo il residuo sulla calce viva nel vuoto.

Si ottiene così un prodotto cristallino appena colorato in gialletto, che lavato con alcool freddo e raccolto alla pompa, cristallizza dall'alcool bollente in aghetti bianchissimi. Il rendimento è di circa il 95 % della quantità teorica.

Sostituendo l'ossicloruro di fosforo al cloruro di acetile si ha un rendimento di appena il 60 % poichè l'acido p-etossifenilmaleinammico anidrizzandosi a temperatura più alta dà luogo a formazione di prodotti secondari fortemente colorati.

Ad ogni modo anche in questo caso l'immide ottenuta ha gli stessi caratteri e la stessa composizione di quella preparata mediante il cloruro di acetile.

Proprietà. — Si presenta in cristalli incolori, allungati, tubulari, con estinzione retta. Con i solventi si comporta presso a poco come le due immidi precedenti. Un po' più solubile nell'acqua bollente, poco solubile nell'alcool freddo, molto nel caldo, da cui cristallizza in aghi di aspetto sericeo; nel solfuro e nel tetracloruro di carbonio è anche poco solubile a freddo; più solubile a caldo, dalle quali soluzioni cristallizza in sfere composte da sottilissimi aghi. Si scioglie abbastanza nell'etere, moltissimo nell'acetone, benzolo, etere acetico e cloroformio. Fonde a 127°.

Analisi. — Anche in questa immide le determinazioni di carbonio dettero risultati inferiori al calcolato (C = 36,66 — 56,89 — 56,93 — 56,08 — 56,62), mentre per l'idrogeno (H = 4,59 — 5,00 — 5,05 — 5,07 — 5,23) erano invece soddisfacenti.

Quantunque il modo di formazione da una sostanza analizzata e le proprietà non lasciassero dubbi sulla sua composizione, pure ho voluto (avendone di essa più grande quantità delle precedenti) sottoporla all'idrogenazione, nella quale avrebbe dovuto dare il derivato succinico, da me alcuni anni fa descritto [1].

Gr. 3 d'immide vennero perciò sciolti nell'alcool acquoso e addizionati con 20-25 volte il peso di amalgama di sodio al 5 %. Dopo due giorni il liquido alcalino fu precipitato con acido cloridrico e il deposito cristallino ottenuto, sciolto nell'alcool bollente e addizionato con acqua calda sino a intorbidamento, fornì larghe lamine splendenti di acido p-etossifenilsuccinammico fusibile a 160°-161°, di cui gr. 0,258 fornirono nell'analisi gr. 0,1490 di H^2O e gr. 0,5750 di CO^2:

Calc. per $C^{12}H^{15}NO^4$: C 61,18; H 6,33; Trovato: C 60,77, H 6,45.

Dalle acque madri dell'acido, concentrate a b. m. e seccate nel vuoto, l'alcool estrae l'immide p-etossifenilsuccinammica, che cri-

[1] Gazz. chim. ital., 25, p. 2, p. 515.

stallizza dall'alcool in prismi fusibili dai 154° ai 155°, formata evidentemente per disidratazione dell'acido ottenuto [1].

Determinazione acidimetrica. — Gr. 0,8315 di sostanza richiesero per la saturazione c. c. 36 di NaOH $^N/_{10}$, corrisp. a mgr. 144 di NaOH (indic. tornasole).

Coefficiente di neutralizzazione: trovato 231

» » » : calcol. 237

Determinazione dell'Azoto. — (Metodo Kieldahl). gr. 0,211 di sostanza dettero l'NH^3 necessaria a saturare c. c. 9,2 di H^2SO^4 $^N/_{10}$, corrisp. a mgr. 12,91 di azoto.

Calcolato per $C^{12}H^{11}NO^3$: 6,45; Trovato: 6,11.

Determinazione del peso molecolare (Metodo crioscopico, solvente: ac. acetico, costante = 39).

Conc.	Abbass. term.	Coeff. di abbas. term.	Peso molecolare
1,0805	0°,19	0°,1759	Trovato 221,8; Calc. 217
1,2105	0°,36	0°,1714	» 227,5; »

Determinazione acidimetrica. — Gr. 0,269 di ac. p-etossifenilmaleinammico richiesero per la esatta neutralizzazione c. c. 12,4 di NaOH $^N/_{10}$, corrispondente a mgr. 49,6 di NaOH.

Coefficiente di neutralizzazione; trovato 217

» » » ; calcol. 217

Azione degli alcali. — Non si scioglie nel carbonato sodico; nella soda acquosa si scioglie solo lentamente e l'acido cloridrico diluito precipita dalle soluzioni l'acido p-etossifenilmaleinammico da prima quasi bianco, ma che rapidamente diventa giallo. La soda alcoolica scioglie l'immide con colorito violetto intenso, che dopo poco scompare, precipitandosi il sale sodico dell'acido corrispondente all'immide. Per aggiunta di acido cloridrico alla soluzione alcoolica questa si colora in giallo e diluendo con acqua precipita l'acido p-etossifenilmaleinammico.

Azione degli acidi concentrati. — Scaldando l'immide con 50 volte il peso di acido cloridrico concentrato in tubo chiuso per un paio di ore a 150°, si ottiene un liquido giallo bruno che svaporato a b. m. cede all'acqua fredda del cloridrato di p-ammidofenolo che si riconosce scomponendolo con carbonato sodico e determinando punto di fusione e caratteri.

[1] V. loc. cit., pag. 513.

La porzione insolubile nell'acqua fredda cristrallizzata dalla bollente è costituita da acido fumarico sublimabile a 200° e che dà coll'idrato di bario il caratteristico fumarato.

Azione dell'etilato sodico. — All'etilato sodico, preparato aggiungendo alcool assoluto al sodio polverizzato nello xilolo anidro, vennero aggiunti gr. 0,77 d'immide, agitato il tutto per due ore, indi precipitato con etere anidro, raccolto e lavato il prodotto nell'apparecchio altrove da me descritto [1].

Si presentava di color violetto roseo alquanto solubile nell'alcool assoluto con colorazione violetta.

Analisi:

I. Gr. 0,1808 di sostanza fornirono (col metodo Kieldahl) l'NH^3 necessaria a saturare c. c. 5,6 di H^2SO^4 $^N/_{10}$, corrispondenti a mgr. 7,86 di azoto.

II. Gr. 0,2301 di sostanza dettero l'NH^3 occorrente a saturare c. c. 7,7 d'H^2SO^4 $^N/_{10}$, corrispondenti a mgr. 10,81 di azoto.

III. Gr. 0,2411 di sostanza dettero gr. 0,5191 di CO^2 e gr. 0,1199 di H^2O.

	Trovato %			Calcolato per $C_{14}H_{16}NO_4Na$
	I	II	III	
C	—	—	58,72	58,94
H	—	—	5,52	5,61
N	4,34	4,69	—	4,91

Trattando con la quantità calcolata di acido solforico il prodotto ottenuto per azione dell'etilato sodico si ebbe una polvere rosso bruna, che dette all'analisi i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2210 di sostanza dettero (col metodo Kieldahl) l'NH^3 corrispondente a c. c. 8,1 di H^2SO^4 $^N/_{10}$, corrispondente a mgr. 11,37 di azoto.

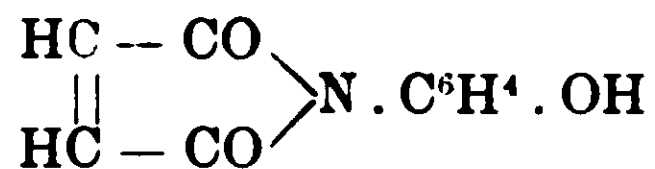
II. Gr. 0,2241 di sostanza dettero gr. 0,5224 di CO^2 e gr. 0,1270 di H^2O.

	Trovato %		Calcolato per $C^{14}H^{17}NO^4$
	I	II	
C	—	63,57	63,87
H	—	6,33	6,46
N	5,14	—	5,32

[1] Gazz. chim. ital., vol. *36*, p. II., (1906), pag. 725.

B) Immidi simmetriche.

p-ossifenilmaleinimmide.

$$\begin{matrix} HC - CO \\ \| \\ HC - CO \end{matrix} \!\!> N . C^6H^4 . OH$$

Per quanti tentativi siano stati fatti cogli indicati metodi per preparare le immidi alchiliche, in nessuna maniera si potè ottenere questo derivato del p-amminofenolo.

p-metossifenilmaleinimmide.

$$\begin{matrix} HC . CO \\ \| \\ HC . CO \end{matrix} \!\!> N . C^6H^4 . OCH^3 .$$

Preparazione. — Si è preparata per azione dell'anidride fosforica sull'acido p-metossifenilmaleinammico sciolto in toluolo. Gr. 1 dell'acido con gr. 6 di anidride fosforica e gr. 33 di toluolo secco si mantengono all'ebollizione, a ricadere, per circa tre ore. Il liquido separato per filtrazione vien distillato per scacciare il solvente e il residuo, per cristallizzazione dell'acetone e poi dall'etere, dà una sostanza gialla fusibile a 138°. ma che per ulteriore purificazione fonde invece a 148°,5.

Proprietà. — Si presenta in forma di aghetti sottilissimi e assai leggieri, accanto a questi però si trovano anche squamette di colore biancastro che fondono ad una temperatura un po' più bassa, 145°-146°. che corrisponde alla temperatura di fusione dell'immide p-metossifenilmaleica bianca precedentemente descritta. Separati meccanicamente gli aghetti gialli, se ne determina il peso molecolare col metodo crioscopico in soluzione di acido acetico:

Concentr.	Abass. term.	Coeff. di abass.	P. M trov.	Calc. per $C^{11}H^9O^3N$
0.613	0°.12	0°,1957	199,3	203.08

p-etossifenilmaleinimmide.

$$\begin{matrix} HC . CO \\ \| \\ HC . CO \end{matrix} \!\!> N . C^6H^4 . OC^2H^5$$

Preparazione. — Si ottenne tanto per sublimazione dell'acido ammico corrispondente che per azione su di esso dell'anidride fosfo-

rica. Nel primo caso si operò in corrente di anidride carbonica secca per evitare resinificazioni, e la sublimazione cominciò a circa 145°.

Il riscaldamento fu mantenuto per lungo tempo a 170-180° e si ottenne un rendimento di gr. 0,25 a 0,45 di immide gialla sublimata per ogni grammo di acido.

La stessa sostanza gialla col punto di fusione 134°-135° si ottenne anche per trattamento dell'acido ammico in soluzione di toluolo con anidride fosforica, scaldando a lungo a b. m. Essa cristallizza per concentrazione della soluzione toluolica liberata dall'acido ammico che non ha reagito mediante soluzione acquosa di carbonato sodico.

Proprietà. — Si presenta in aghetti gialli fusibili a 134°-135°. Esaminati al microscopio polarizzante tanto i cristalli ottenuti dall'immide sublimata quanto quelli avuti per cristallizzazione dall'acido acetico dell'immide preparata per azione dell'anidride fosforica sull'acido ammico, presentano gli stessi caratteri. Sono tubulari o prismatici fortemente allungati con estinzione retta rispetto alla direzione d'allungamento, mostrano un intenso pleocroismo giallo-canarino, scuro nella direzione normale a quella d'allungamento e giallo-chiarissimo, quasi incoloro, nell'altra.

E' molto solubile nell'acido acetico, nell'etere, cloroformio, benzolo, xilolo ed etere acetico. Le soluzioni souo colorate in giallo e per lenta evaporazione lasciano cristallizzare l'immide gialla. Si scioglie a stento nell'idrato potassico acquoso ed alcoolico, più facilmente a caldo, dando soluzioni presso che incolori, dalle quali mediante acido cloridrico precipita l'acido ammico col punto di fusione 178°. Coll'etilato sodico si comporta diversamente dall'immide bianca, assumendo colorazione rossa poco intensa e sciogliendosi dopo lunga agitazione in un liquido giallo.

Analisi elementare:

I. Gr. 0,1844 di sostanza dettero gr. 0.4453 di CO^2 e gr. 0,0895 di H^2O.

II. Gr. 0,1858 di sostanza dettero cc. 10.0 di azoto alla pressione di 760 mm. ed alla temperatura di 16°, cioè mgr. 11.97 di azoto.

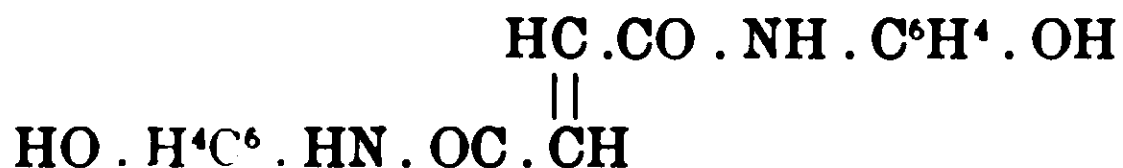
	Trovato % I	II	Calcolato per $C^{12}H^{11}NO^3$
C	65.86	—	66,32
H	5.30	—	5.06
N	—	6,44	6.25

Determinazione del peso molecolare. — Fu eseguita in soluzione di acido acetico.

	Conc.	Abb. term.	Coeff. di abb.	P. M. trovato		P. M. Calc.
I.	0,6731	0°.115	0°.1708	228.3	media 225	217
II.	1.495	0°.263	0°.1760	221.6		

C) **Diammidi.**

p-*ossifenilfumardiammide.*

$$\begin{array}{r} HC.CO.NH.C^6H^4.OH \\ \| \\ HO.H^4C^6.HN.OC.CH \end{array}$$

a) *forma bianca.*

Per prolungato riscaldamento intorno a 200° del fumarato acido di p-amminofenolo, in corrente di anidride carbonica, si ottiene una massa da cui per purificazione dall'alcool si ricava una sostanza bianchiccia che riscaldata imbrunisce verso 200° senza fondere nemmeno a 250°.

Cristallizzata dall'acido acetico si separa nella forma gialla.

L'analisi della sostanza bianca dà risultati corrispondenti alla formola della diammide p-ossifenilfumarica:

Analisi:

I. Gr. 0,2536 di sost. dettero gr. 0.5999 di CO^2 e gr. 0,1060 di H^2O.

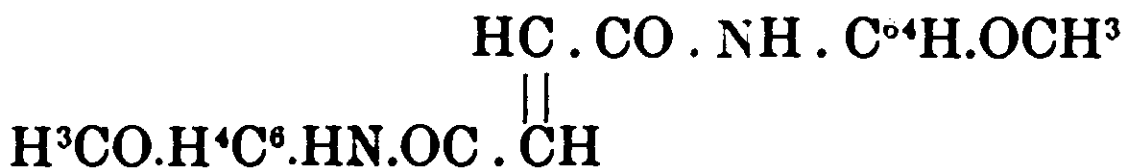
II. Gr. 0,1684 di sostanza trattati, col metodo di Kieldahl, dettero tanta ammoniaca da saturare cc. 11,4 di H^2SO^4 $N/_{10}$.

	Trovato I	II	Calcolato per $C^{16}H^{14}N^2O^4$
C	64,52	—	64,38
H	4.67	—	4,74
N	—	9,47	9,41

b) *Forma gialla.*

Venne ottenuta sciogliendo l'immide bianca nell'acido acetico e lasciandola cristallizzare da questo solvente. Presenta tutte le proprietà della corrispondente immide bianca, differendone solo per il colore.

p-metossifenilfumardiammide.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad HC.CO.NH.C^6H^4.OCH^3 \\ \qquad\qquad \| \\ H^3CO.H^4C^6.HN.OC.CH \end{array}$$

a) *Forma bianca.*

Riscaldando in corrente di anidride carbonica il fumarato neutro di p-anisidina per più ore intorno a 200° sino a quasi completa fusione della massa, si ottiene un prodotto appena colorato che, ripreso con alcool, lascia indisciolta una sostanza biancastra.

Questa sciolta in molto alcool, a ricadere, depone per raffreddamento una polvere bianca fusibile a 21.°-216°.

La stessa diammide col punto di fusione 215°-216° fu ottenuta per azione a caldo dell'anidride maleica sulla p-anisidina senza solventi. Scaldando auidride maleica e p-anisidina nel rapporto di una molecola della prima per due della seconda, alla temperatura di circa 150°, per la durata di tre ore, si potè notare uno sviluppo di acqua nello stesso tempo che la massa si colorava in bruno.

Ripresa questa con alcool si ebbe la diammide bianca cristallina, fusibile a 216°

Fu sperimentata anche l'azione del cloruro di fumarile sulla p-anisidina allo scopo di ottenere un prodotto corrispondente a quello sopra descritto o di arrivare contemporaneamente all'acido fumarammico, ma colle reazioni fatte non fu possibile averlo; si ottenne invece una piccola quantità dell'acido maleinammico corrispondente e sostanze gialle che presentavano talvolta un peso molecolare superiore a quello della diammide.

La diammide fusibile a 215°-216° si mostra insolubile nell'acqua, quasi insolubile in etere e in benzolo, poco solubile in alcool e cloroformio, facilmente solubile in acido acetico, dalle cui soluzioni, come pure da quelle di altri acidi grassi (propiouico, butir-

rico, valerianico) si separa colorata in giallo, ma collo stesso punto di fusione e con la stessa solubilità della bianca. Tutte e due per azione a caldo di idrati alcalini liberano p-anisidina ed analizzati dànno gli stessi risultati, corrispondenti alla formola della diammide p-metossifenilfumarica.

La diammide bianca ottenuta per fusione dell'anidride maleica coll'anisidina si presenta in tavolette esili molto allungate con splendore setaceo ed estinzione retta.

Analisi:

I. Gr. 0,1606 di sostanza dettero gr. 0,3906 di CO^2 e gr. 0,0844 di H^2O.

II. Gr. 0,2704 di sostanza, trattati col metodo di Kjeldahl, dettero tanta ammoniaca da saturare cc. 23,10 di $H^2SO^4N/_{14}$, corrispondenti a mgr. 23,1 di azoto.

	Trovato % I	Trovato % II	Calcolato per $C^{18}H^{18}N^2O^4$
C	66,31	—	66,20
H	5.83	—	5,57
N	—	8,54	8.60

b) *Forma gialla.*

Si ottiene, come già si è accennato, per cristallizzazione delle soluzioni della forma bianca negli acidi della serie grassa. Fonde alla stessa temperatura della bianca e ne differisce solo per il colore e per l'aspetto.

Sembra infatti amorfa ed anche al microscopio non si risolve in cristalli.

p-etossifenilfumardiammide.

$$\begin{array}{r} HC.CO.NH.C^6H^4.OC^2H^5 \\ \| \qquad\qquad\qquad\quad \\ H^5C^2O.H^4C^6.HN.OC.CH \qquad\qquad\qquad\quad \end{array}$$

a) *Forma bianca.*

Analogamente alla precedente la diammide p-etossifenilfumarica fu ottenuta tanto per riscaldamento del fumarato neutro che per riscaldamento dell'anidride maleica con la p-fenetidina.

Riscaldando in corrente di anidride carbonica il fumarato neu-

tro di p-anisidina per più ore, alla temperatura di circa 150°, si osserva svolgimento di vapor d'acqua e rimane una massa un po' colorata che viene trattata a ricadere con poco alcool per asportare la massima parte delle sostanze resinose. Il prodotto, purificato per cristallizzazione dall'alcool bollente, si presenta sotto forma di una polvere bianca microcristallina, fusibile a 223°. Il rendimento è del 60 %.

La stessa diammide si ottiene scaldando l'anidride maleica e p-fenetidina alla temperatura di 185°-200°, come pure scaldando in autoclave a circa 150° per quattro ore l'ac. p-etossifenilmaleinammico sciolto in alcool assoluto.

Presenta un aspetto terroso ed al microscopio si risolve in una quantità di aghetti incolori ad estinzione retta. È insolubile in acqua ed etere, un po' solubile in alcool a caldo, nel benzolo e nel cloroformio, si scioglie molto facilmente in acido acetico colorando la soluzione in giallo-scuro. Da quest'ultima si separano piccolissime squamette gialle che hanno lo stesso pnnto di fusione della sostanza bianca e la stessa trasformazione avviene usando gli omologhi superiori dell'acido acetico, come pure triturando la diammide bianca in un mortaio. Occorre qualche tempo perchè si manifesti il color giallo.

Analisi elementare.

I. Gr. 0,2152 di sostanza dettero gr. 0,5314 di CO^2 e gr. 0,1174 di H^2O.

II. Gr. 0,2154 di sostanza, trattati col metodo Kieldahl, diedero tanta ammoniaca da saturare cc. 16,9 di H^2SO^4 $N/_{14}$, corrispondenti a mgr. 16.9 di azoto.

	Trovato % I	II	Calcolato per $C^{20}H^{22}N^2O^4$
C	67.35	—	67,74
H	6.10	—	6.27
N	—	7,67	7.93

Scomposizione con acidi minerali. — Scaldando questa diammide per due ore in tubo chiuso a 150° con 25 volte il suo peso di acido cloridrico al 30 %, dà un liquido limpido, giallo rossastro, da cui, per raffreddamento si depongono ciuffi di grossi cristalli. Aperto il tubo si nota debole pressione e sviluppo di

sostanza volatile che brucia con fiamma verde (cloruro di etile). Tutto il prodotto della reazione venne evaporato a secco a b. m. e ripreso con poca acqua fredda per separare il cloridrato del p-amminofenolo che si riconosce per la reazione violetta con cloruro ferrico e dal punto di fusione della base liberata con carbonato sodico. Il residuo ripetutamente cristallizzato dall'acqua venne identificato come acido fumarico sia per il punto di sublimazione (200°) sia per la forma cristallina del sublimato, identico a quello ottenuto dall'acido fumarico, sia finalmente per il sale di bario insolubile nell'acqua fredda, pochissimo solubile nella bollente e dal quale con quantità deficiente di acido solforico si ricava acido fumarico cristallizzabile dall'acqua in tavolette identiche a quelle che si ottengono dall'acido fumarico.

Sostituendo all'acido cloridrico l'acido solforico diluito si sono ottenuti da questa diammide gli stessi prodotti di decomposizione.

b) *Forma gialla.*

La diammide gialla si ha ogni qualvolta si cristallizza la bianca sopra descritta dall'acido acetico o dai suoi omologhi. Fonde alla stessa temperatura della bianca e ne differisce soltanto per il colore e per l'aspetto, presentandosi in tavolette gialle a contorno irregolare e seghettato, con vivo pleocroismo dall'incoloro al giallo canarino.

Il cloruro di fumarile agisce sulla p-fenetidina in modo perfettamente analogo a quello già indicato per la p-anisidina.

Derivati citraconici.

(PAGNIELLO A. e MARCIANO A.) (1).

A) Acidi citraconammici.

a) *Acido p-ossifenilcitraconammico*

$C^{11}H^{11}NO^4$.

Preparazione. — Quantità equimolecolari di p-amminofenolo e di anidride citraconica, sciolte separatamente in acetone, si me-

(1) I derivati coll'anidride citraconica vennero ottenuti dal Dott. Pagniello, quelli col cloruro di mesaconile dal Dott. Marciano.

scolano ed il liquido si fa bollire a ricadere per una ventina di minuti: col raffreddamento si separa l'acido in prismetti aciculari gialli riuniti a ciuffi, che si raccolgono e si seccano.

Proprietà. — Cristallizzato dall'acetone fonde a 155°. E' abbastanza solubile nei solventi ordinarii e specialmente nell'acetone; si scioglie nei carbonati alcalini da cui precipita inalterato cogli acidi. Non dà colorazione col cloruro ferrico.

Analisi elementare:

I. gr. 0.2252 di sostanza diedero gr. 0.4926 di CO^2 e gr. 0,1025 di H^2O;

II. Gr. 0.2190 di sostanza diedero gr. 0,4813 di CO^2 e gr. 0.1003 di H^2O;

III. Gr. 0.1310 di sostanza diedero cc. 7,0 di azoto a 13°.3 e 758 mm.;

IV. Gr. 0,1818 di sostanza, col metodo Kieldahl, fornirono l'ammoniaca corrispondente a cm.³ 8.2 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

	Trovato °/°				Calcolato per $C^{11}H^{11}O^4N$
	I	II	III	IV	
C	59.66	59.95	—	—	59,73
H	5,06	5.09	—	—	5.01
N	—	—	6,35	6,37	6,34

Determinazione acidimetrica. — Gr. 0.1822 di sostanza vennero saturati da cm.³ 8,3 di NaOH $^N/_{10}$.

Equivalente di neutralizzazione: Trovato = 219,5.

» » » Calcolato per $C^{10}H^{10}NO^2COOH$ = 221.1.

b) *Acido p-metossifenilcitraconammico.*

$C^{12}H^{13}NO^4$.

Preparazione. — Si ottiene coi seguenti metodi:

I. Saponificando l'immide p-metossifenilcitraconica più oltre descritta, con la quantità calcolata di potassa alcoolica e precipitando dalla soluzione del sale potassico l'acido ammico colla quantità corrispondente di acido solforico.

II. Mescolando quantità equimolecolari di p.anisidina ed anidride citraconica sciolte separatamente in un miscuglio di benzolo ed acetone.

III. Per azione del cloruro di mesaconile con due equivalenti molecolari di p-anisidina in soluzione di benzina di petrolio anidra. Che l'acido ammico ottenuto sia un derivato citraconico e non mesaconico venne dimostrato facendolo reagire coll'isocianato di fenile che metteva in libertà l'anidride citraconica.

Proprietà. — Ottenuto con i varii metodi cristallizza dall'acetone in prismi allungati gialli fusibili a 167°. E' insolubile in acqua, solubile in alcool come pure nei carbonati alcalini; in soluzione alcoolico-acquosa dà colorazione violetta con cloruro ferrico.

Analisi elementare:

I. Gr. 0,2618 di sostanza diedero gr. 0.5903 di CO^2 e gr. 0,1347 di H^2O;

II. Gr. 0,2165 di sostanza diedero, col metodo Kjeldahl, l'ammoniaca corrispondente a cm.³ 9,15 di H^2SO^4 $N/_{10}$.

III. Gr. 0,2160 di sostanza, diedero col metodo Kjeldahl l'NH^3 corrispondente a cm.³ 9,15 di H^2SO^4 $N/_{10}$.

	Trovato %			Calcolato per $C^{12}H^{13}O^4N$
	I	II	III	
C	61,17	—	—	61.28
H	5.69	—	—	5,57
N	—	5,92	5,98	5,96

Determinazione acidimetrica:

I. Gr. 0.2010 di sostanza vennero saturati da cm.³ 8,83 di NaOH $N/_{10}$;
II. Gr. 0,3793 di sostanza vennero saturati da cm.³ 16.2 di NaOH $N/_{10}$.

Equivalente di neutralizzazione: Trovato I. 227,1
» » » II. 234,1
» » calcolato per $C^{11}H^{12}NO^2COOH = 235,1$.

c) *Acido p-etossifenilcitraconammico*

$C^{13}H^{15}NO^4$.

Preparazione. — Venne ottenuto con i metodi indicati per gli acidi precedentemente descritti, cioè:

I. Per unione diretta della p-fenetidina ed anidride citraconica;

II. Per saponificazione dell'immide corrispondente;

III. Per azione del cloruro di mesaconile con due equivalenti molecolari di p-fenetidina in soluzione di benzina di petrolio anidra, mantenuta a bassa temperatara.

Proprietà. — Cristallizza dall'acetone in aghetti gialli fusibili a 162.° Insolubile in etere, benzolo e cloroformio, poco solubile in alcool amilico. In soluzione acquoso-alcoolica dà colorazione violetta con cloruro ferrico.

Analisi elementare:

I. Gr. 0,2123 di sostanza diedero gr. 0,4872 di CO^2 e gr. 0,1153 di H^2O;

II. Gr. 0,1932 di sostanza col metodo Kieldahl, fornirono l'ammoniaca corrispondente a cm.³ 7,6 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

	Trovato °/₀ I	II	Calcolato per $C^{13}H^{15}NO^4$
C	62,59	—	62,63
H	6,03	—	6,07
N		5,51	5,62

Determinazione acidimetrica.

I. Gr. 0,3721 di sostanza vennero saturati da cm.³ 15.3 di NaOH $^N/_{10}$;

II. Gr. 0,3792 di sostanza vennero saturati da cm³ 15,8 di NaOH $^N/_{10}$.

Equivalente di neutralizzazione: trovato I. 243,2

» » » II. 241,6

» » calcolato per $C^{12}H^{14}NO^2COOH = 249.1$.

B) Immidi citraconiche.

a) *Immide p-ossifenilcitraconica.*

$C^{11}H^9NO^3$

Preparazione. — Si ottiene scaldando in un matraccino quantità equimolecolari di anidride citraconica e di p-amminofenolo, dapprima debolmente, poi a temperatura sempre più alta sino a raggiungere i 150°. A questo punto la massa elimina acqua e fonde dando un liquido giallo scuro che per raffreddamento cristallizza. Il prodotto viene polverizzato e sciolto a ricadere nell'acetone, da cui per raffreddamento cristallizza in mammelloni di colore giallo-scuro.

Proprietà. — Ricristallizzata più volte dall'acetone fonde a 170°,

si scioglie negli idrati e nei carbonati alcalini, e dalle soluzioni per acidificazione si separa l'acido ammico corrispondente, già descritto.

Analisi elementare :

I. Gr. 0.2063 di sostanza diedero gr. 0,4904 di CO^2 e gr. 0,0852 di H^2O ;

II. Gr. 0,2180 di sostanza diedero cm.³ 11,6 di azoto a 15,°2 e 763 mm;

III. Gr. 0,1666 di sostanza diedero (col metodo Kieldahl) l'ammoniaca corrispondente a cm.³ 8.2 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

	Trovato %			Calcolato per $C^{11}H^9O^3N$
	I	II	III	
C	64,83	—	—	65,02
H	4,58	—	—	4.46
N	—	6,33	6 90	6,90

b) *Immide p-metossifenilcitraconica.*

$C^{12}H^{11}NO^3$.

Preparazione. — I. Riscaldando sino a 150° il miscuglio di quantità equimolecolari di anidride citraconica e p anisidina si ottiene un prodotto fuso che si solidifica col raffreddamento, ed è parzialmente solubile nel benzolo a caldo.

La parte insolubile di color giallognolo, che fonde a 154°, è costituita dall'acido ammico, mentre nella soluzione concentrata colla distillazione e diluita dapprima con alcool caldo quindi con acqua bollente si depone col raffreddamento l'immide in scagliette giallognole.

II. Dall'acido ammico ottenuto per reazione del cloruro di mesaconile con p-anisidina, sciogliendolo in qualunque solvente contenente acqua, si separano degli aghetti gialli, fusibili a 114°.

Proprietà. — Questa immide è insolubile in acqua, solubile nei solventi ordinarli, come pure negli idrati e carbonati alcalini dalle cui soluzioni cogli acidi minerali precipita l'acido ammico corrispondente. Con la potassa in soluzione alcolica dà colorazione violetta. Ricristallizzata dall'alcool f. 121°.

Analisi elementare :

I. Gr. 0.2048 di sostanza dettero gr. 0,4937 di CO^2 e gr. 0.0915 di H^2O :

II. Gr. 0.2706 di sostanza dettero col metodo Kieldahl, l'ammoniaca corrispondente a cm.³ 11,8 di H^2SO^4 $N/_{10}$;

III. Gr. 0,1783 di sostanza dettero, col metodo Kieldahl. l' ammoniaca corrispondente a cm³ 8,2 di H^2SO^4 $N/_{10}$.

	Trovato %			Calcolato per $C^{12}H^{11}O^3N$
	I	II	III	
C	66,1	—	—	66,35
H	4.95	—	—	5.11
N	—	6,12	6.43	6.45

c) *Immide p-etossifenilcitraconica*

$C^{13}H^{13}NO^3$.

Preparazione. — Per unione dell'anidride citraconica colla p-fenetidina in proporzioni equimolecolari. si forma subito l'acido ammico fortemente colorato in giallo. che riscaldato ulteriormente fonde intorno a 155°, perdendo acqua. Col raffreddamento il prodotto solidifica di nuovo e ripresa la massa con alcool a ricadere, si separa dalla soluzione l'immide in aghi di color giallo-canarino riuniti a ciuffi.

Proprietà. — Fonde a 109°; è molto solubile in alcool, acido acetico, acetone ed' in etere, come pure negli idrati e carbonati alcalini, dalle cui soluzioni per acidificazione precipita l'acido ammico corrispondente.

Analisi elementare:

I. Gr.: 0,2972 di sostanza diedero gr. 0.7351 di CO^2 e gr.: 0,1506 di H^2O.

II. Gr.: 0,1960 di sostanza col metodo Kieldahl. dettero l'ammoniaca corrispondente a cm³ 8,7 di H^2SO^4 $N/_{10}$.

	Trovato %		Calcolato per $C^{13}H^{13}O^3N$.
	I	II	
C	67.29	—	67,51
H	5,65	—	5.67
N	—	6.21	6.06

Determinazione della grandezza molecolare — Fu eseguita col metodo ebullioscopico usando il benzolo; costante adoperata per il calcolato = 26.

Concent.	Innalz. term.	Coeff. d'inn.	Peso mol.	PM calc. per $C^{13}H^{13}O^{3}N$
I. 1,058	0°,115	0°.1087	239.1	231,1
II. 1.903	0°,215	0°,1130	230,1	

C) Diammidi.

Mentre non fu possibile di ottenere la diammide p-ossifenilica nè fondendo l'anidride citraconica con due equivalenti molecolari di p-amminofenolo, nè per azione sullo stesso del cloruro di citraconile, le due diammidi p-metossi e p-etossifeniliche vennero preparate con discreto rendimento dal laur. Schifani facendo reagire, in corrente di CO^{2}, l'anidride e l'ammina nelle proporzioni indicate e ad una temperatura inferiore al punto di ebollizione dei corpi reagenti. Tali diammidi però non sono composti citraconici ma, come avviene nel caso dell'anidride maleica che fornisce derivati fumarici, ha luogo nella reazione una trasposizione per la la quale si formano derivati mesaconici, che hanno il punto di fusione e la forma cristallina delle diammidi preparate direttamente dall'acido mesaconico come è indicato nella nota successiva.

a) *p-metossifenilmesacondiammide.*

$C^{19}H^{20}N^{2}O^{4}$.

Preparazione. — Gr. 10 di anidride citraconica (1 molecola) e gr. 21,9 di p-anisidina (2 molecole) vengono scaldati a 160-180° per circa tre ore in corrente di anidride carbonica a bagno di olio di vàsellina. Il prodotto fuso viene versato in etere acetico e tenuto a ricadere fino a soluzione. Raccogliendo frazionatamente le diverse porzioni che si depongono si ottengono dei prodotti cristallini il cui punto di fusione varia da 150° a 193° e che sono costituiti da una miscela della diammide e di un sale di anisidina.

Questo miscuglio trattato a b. m. con potassa caustica al 10 °/₀ si scioglie per la massima parte. Il prodotto insolubile è costituito dalla p-metossifenilmesacondiammide fusibile a 206°. Dalla soluziono potassica acidificata con acido cloridrico precipita una sostanza bianca che trattata nuovamente con soda al 10 °/₀ a b. m. si scioglie solo in piccola quantità. La parte insolubile fonde pure a 206° ed ha i caratteri e la composizione della precedente diammide.

Proprietà. — Purificata mediante ripetute cristallizzazioni dall'etere acetico e decolorazione con carbone animale, si presenta in bellissime squame bianche, leggiere, lucenti, fusibili a 206°. È insolubile in acqua, negli alcali, etere etilico, solubile in aloole, cloroformio, solubilissima in etere acetico. Disciolta a caldo nell'acido acetico si depone col raffreddamento in cristalli bianchi ed il solvente resta incoloro. Trattata in soluzione idroalcoolica con cloruro ferrico non dà alcuna colorazione.

Analisi. — Nella determinazione di azoto col metodo Kjeldahl modificato, cioè distruggendo la sostanza organica con H^2SO^4 conc., K^2SO^4 , HgO , $CuSO^4$ e prima di distillare con MgO, precipitando il Cu e il Hg con solfuro di sodio, si ottennero i seguenti risultati:

I. Gr. 0,3020 di sostanza, richiesero cc. 18,32 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

II. Gr. 0,3102 di sostanza, richiesero cc. 18,40 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

III. Gr. 0.1925 di sostanza fornirono gr. 0,4739 di CO^2 e gr. 0,1030 di H^2O.

Da cui in 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $C^{19}H^{20}N^2O^4$
	I	II	III	
N	8,49	8,304	—	8,24
C	—	—	67,14	67,64
H	—	—	5,98	5.92

b) *p-etossifenilmesacondiammide.*

$C^{21}H^{24}N^2O^4$.

Preparazione. — Venne ottenuta esattamente come la precedente diammide, soltanto il rendimento fu minore.

Proprietà. — Si presenta in piccole squamette bianche, lucenti, fusibili a 205°. Con i solventi, con l'acido acetico e col cloruro ferrico si comporta in modo simile alla diammide p-metossifenilmesaconica.

Analisi. — La determinazione dell'azoto fatta nel modo indicato fornì i seguenti numeri:

I. Gr. 0,4197 di sostanza, richiesero cc. 22,6 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

II. Gr. 0.2801 di sostanza, richiesero cc. 15,2 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

III. Gr. 0.4325 di sostanza, riehiesero cc. 23 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

IV. Gr. 0,1694 di sostanza fornirono gr. 0,4254 di CO^2 e gr. 0,4254 di H^2O.

Da cui in 100 parti:

	Trovato				Calcolato per $C^{21}H^{24}N^2O^4$
	I	II	III	IV	
N	7.539	7,597	7,445	—	7,61
C	—	—	—	68.49	68.44
H	—	—	—	6.23	6.56

Derivati mesaconici.

(SCHIFANI C.).

Tutti i tentativi fatti per ottenere acidi ammici o immidi dal l'acido mesaconico non hanno dato alcun risultato, si ricavarono solamente le diammidi p-metossi e p-etossifeniliche ed il cloruro di mesaconile, iu determinate condizioni, diede per trasposizione del carbossile, come è stato riferito nella parte generale, acidi citraconammici.

Diammidi mesaconiche.

a) p-metossifenilmesacondiammide.

$C^{19}H^{20}N^2O^4$

Preparazione. — Il miscuglio di una molecola di acido mesaconico e di due equivalenti molecolari di p-anisidina viene scaldato a 160-180° per circa tre ore in corrente di anidride carbonica a bagno di olio di vasellina. Il prodotto della reazione viene sciolto in etere acetico bollente e lasciato a sè. Col raffreddamento si depone un prodotto cristallino bianco che purificato per ripetute cristallizzazioni dall'etere acetico, trattamento con potassa diluita a b. m. e decolorazione con carbone animale. fonde a 206°.

Proprietà. — Si presenta in squame bianche, leggiere, lucenti, insolubili in acqua, etere etilico, solubili in alcole, cloroformio, etere acetico. Disciolta a caldo nell'acido acetico si depone col raffreddamento iu cristalli bianchi ed il solvente resta incoloro. Trattata in soluzione idroalcoolica con cloruro ferrico non dà alcuna colorazione. Negli alcali è insolubile.

Analisi.

I. Gr. 0,1795 di sostanza fornirono gr. 0,4424 di CO^2 e gr. 0,0950 di H^2O.

II. Gr. 0.1720 di sostanza analizzati col metodo Kjeldahl, modificato nel modo anzidetto, richiesero cm.³ 10.4 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

III. Gr. 0,2258 di sostanza analizzata col metodo stesso richiesero cm.³ 13,63 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

Da cui in 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $C^{19}H^{20}N^2O^4$
	I	II	III	
C	67,22	—	—	67,04
H	5,92	—	—	5,92
N	—	8.46	8.45	8.24

b) *p-etossifenilmesacondiammide.*

$C^{21}H^{24}N^2O^4$

Preparazione. — Venne ottenuta all'istesso modo della precedente diammide.

Proprietà. — Si presenta in squame bianche, lucenti, fusibili a 205°. Con i solventi, con gli alcali, con l'acido acetico e col cloruro ferrico si comporta in modo simile alla diammide p-metossifenilmesaconica.

Analisi.

I. Gr. 0.1860 di sostanza fornirono gr. 0.4662 di CO^2 e gr. 0,1055 di H^2O.

II. Gr. 0,2215 di sostanza analizzati col metodo Kjeldahl modificato nel modo anzidetto richiesero cm³ 12.05 di H^3SO^4 $^N/_{10}$.

III. Gr. 0,1993 di sostanza analizzati per l'N con lo stesso metodo richiesero cm.³ 10,70 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

Ossia in 100 parti:

	Trovato			Calcolato per $C^{21}H^{24}N^2O^4$
	I	II	III	
C	68.36	—	—	68.44
H	6.347	—	—	6.567
N	—	7.62	7.506	7,61

Azione del cloruro di mesaeonile sulla p-anisidina.

Aggiungendo cloruro di mesaconile a due equivalenti molecolari di p-anisidina sciolti separatamente in benzina di petrolio anidra o mantenendo la soluzione a temperatura relativamente bassa, i dott. Marciano o Padula ottennero un miscuglio di acido metossifenilcitraconammico e di una sostanza bianca che si separano mediante una soluzione al 10 $^0/_0$ di carbonato sodico. La parte insolubile costituita dalla sostauza bianca, cristallizzata diverse volte dall'alcool si presenta in scaglie od in minuti aghetti fusibili a 235°, abbastanza solubili nei solventi ordinarli, insolubili negli alcali e che non danno reazione col cloruro ferrico. Questa sostanza sarà ulteriormente studiata. Venne dimostrato che l'acido metossifenilcitraconammico è tale dal confronto cristallografico coll'acido ottenuto direttamente dall'anidride citraconica o perchè nella reaziane coll'isocianato di fenile fornisce la metossifenilurea fusibile a 186° ed anidride citraconica.

Derivati itaconici.

(Foà I. e Rossi L.).

A) Acidi ammici.

a) *Acidi p ossifenilitaconammici.*

$C^{11}H^{11}NO^4$.

Si poterono ottenere tre soli isomeri dei quattro previsti dalla teoria:

I. *isomero fus. 161°-162°.*

Preparazione. Precipita mescolando quantità equimolecolari di anidride itaconica e di p-amminofenolo sciolti separatamente la prima in benzolo ed il secondo in acetone anidri.

Proprietà. Cristallizza dai solventi in aghi bianchi fusibili a 161°-162° in un liquido giallo-bruno. E solubile in alcool, acetone, acido acetico, insolubile nel benzolo, cloroformio, etere, etere di petrolio, non si colora col cloruro ferrico.

Analisi elementare:

I. gr. 0.2151 di sostanza dettero gr. 0,4693 di CO_2 e gr. 0,094 di H^2O.

II. gr. 0.2050 di sostanza fornirono, col metodo Kieldahl, l'NH^3 necessaria a saturare cc. 9.2 di H^2SO^4 $^N/_{10}$, corrispondenti a mgr. 12,9 di azoto.

	Trovato % I	II	Calcolato per $C^{11}H^{11}NO^4$
C	59,46	—	59,68
H	4.88	—	5,02
N	—	6,30	6,34

Determinazione acidimetrica: gr. 0,2488 di sostanza vennero neutralizzati da c. c. 11,2 di NaOH $^N/_{10}$.

Equivalente di neutralizzazione: Calcolato per $C^{11}H^{11}NO^4$: 221; trovato: 222.

Sale di argento: Si prepara aggiungendo all'oscuro la quantità calcolata di nitrato di argento alla soluzione del sale sodico. Raccolto alla pompa, lavato con poca acqua e seccato nel vuoto, fuori della luce, è abbastanza stabile. Gr. 0,3262 di sale dettero 0,1066 di argento metallico.

Calcolato per $C^{11}H^{10}NO^4Ag$: 32,89; Trovato: 32.67.

II. *Isomero fus. a 118°-119°*.

Preparazione: Si ottiene sciogliendo l'immide corrispondente nell'idrato sodico non molto concentrato ed aggiungendo acido cloridrico diluito fino a che non precipita più.

Proprietà: Polvere cristallina gialla, fusibile a 118°-119°, si colora in rosso col cloruro ferrico.

Analisi elementare:

1. gr. 0,2211 di sostanza dettero gr. 0,4823 di CO^2 e gr. 0,0966 di H^2O.

II. gr. 0,2101 di sostanza fornirono (col metodo Kieldahl) tanta NH^3 da saturare cc. 9,4 di H^2SO^4 $^N/_{10}$, corrispondente a mgr. 13.20 di azoto.

	Trovato % I	II	Calcolato per $C^{11}H^{11}NO^4$
C	59,47	—	59,68
H	4,82	—	5,02
N	—	6,28	6,34

Determinazione acidimetrica: gr. 0,2310 di sostanza vennero neutralizzati da cc. 10,3 d'idrato sodico $^N/_{10}$.

Equivalente di neutralizzazione: Calcolato per $C^{11}H^{11}NO^4$: 221; trovato: 227.

III. *Isomero fus. a 97-°98°*.

Preparazione: Si ottiene facendo bollire in acqua l'acido giallo precedente. Si presenta bianco, fusibile a 97°-98°, non si colora col cloruro ferrico.

Analisi elementare:

I. gr. 0,2020 di sostanza dettero gr. 0,4402 di CO^2 e gr. 0,0854 di H^2O.

II. gr. 0,2213 di sostanza fornirono (col metodo Kieldahl) l'NH^3 necessaria a saturare cc. 9,6 d'H^2SO^4 $^N/_{10}$, corrispondente a mgr. 13,47 di azoto.

	Trovato I	II	Calcolato per $C^{11}H^{11}NO^4$
C	59,40	—	59,68
H	4.65	—	5,02
N	—	6,08	6,34

Determinazione acidimetrica: gr. 0,2310 di sostanza vennero neutralizzati da cc. 9,7 di idrato sodico $^N/_{10}$.

Equivalente di neutralizzazione: calcolato per $C^{11}H^{11}NO^4 = 221$; trovato: 214.

b) Acidi p-metossifenilitaconammici.

$C^{12}H^{13}NO^4$

Anche coll'anisidina l'anidride itaconica fornì tre soli isomeri; i metodi di preparazione dei quali sono identici a quelli con cui furono ottenuti gli acidi precedenti.

I. *Isomero fus. 166°-167°*

Preparazione: Si ottiene da soluzioni benzoliche di p-anisidina e di anidride itaconica.

Proprietà: Cristalli aghiformi bianchi fondenti a 166°-167° in un liquido giallo. Solubile in alcool, acetone, etere acetico; insolubile in benzolo, cloroformio, etere, etere di petrolio, si scioglie con effervescenza nella soluzione di carbonato sodico, non si colora col cloruro ferrico.

Analisi elementare:

I. gr. 0.2351 di sostanza dettero gr. 0,5258 di CO^2 e gr. 0,1080 di H^2O.

II gr. 0,2080 di sostanza dettero (col metodo Kieldahl) tanta NH^3 da saturare cc. 8,4 d'H^2SO^4 $^N/_{10}$, corrispondente a mgr. 11.79 di azoto.

	Trovato % I	II	Calcolato per $C^{12}H^{13}NO^4$
C	60,99	—	61,23
H	5.14	—	5,58
N	—	5,69	5,97

Determinazione acidimetrica: gr. 0,2254 di sostanza vennero saturati da cc. 9,5 di idrato sodico $^N/_{10}$.

Equivalente di neutralizzazione: calcolato per $C^{12}H^{13}NO^4$ 235; trovato 234.

Sale di argento — Preparato come il precedente.

Analisi — Gr. 0,2121 di sale dettero gr. 0,0662 di argento metallico.

Calcolato per $C^{12}H^{12}NO^4Ag$: 31,55; trovato: 31,22.

II. *Isomero fus. a 144°-145.°*

Preparazione — Si ottiene dall'immide corrispondente nel modo precedentemente indicato per l'omologo inferiore fus. 118-119.°

Proprietà — Cristalli gialli fusibili a 144-145,° solubili in alcool ed acido acetico, pochissimo solubili nell'etere; si colorano in rosso col cloruro ferrico, bolliti con acqua si trasformano nell'isomero bianco fusibile a 135-136°.

Analisi elementare :

I. Gr. 0,2257 di sostanza fornirono gr. 0,5041 di CO^2 e gr. 0,1046 di H^2O.

II. Or. 0,1950 di sostanza dettero (col metodo Kieldahl) l'NH^3 necessaria per saturare c.c.10,9 di $H^2SO^4 {}^N/_{14}$, corrispondente a mgr. 10,9 di azoto.

	Trovato %		Calcolato
	I	II	per $C^{12}H^{13}NO^4$
C	60,89	—	61,23
H	5,15	—	5,58
N	—	5,60	5.97

Determinazione acidimetrica — Or. 0,2324 di sostanza richiesero per la saturazione cc. 9,6 di idrato sodico ${}^N/_{10}$.

Equivalente di neutralizzazione: trovato = 242; calcolato per $C^{12}H^{13}NO^4$ = 235.

Sale di argento — Gr: 0.1122 di sale fornirono gr. 0.0358 di argento metallico.

Calcolato per $C^{12}H^{12}NO^4Ag$: 31.55; trovato: 31.90.

III. *Isomero fus. 135°-136°.*

Preparazione — Si ottiene, come si è detto, facendo bollire nell'acqua l'acido giallo precedente. Cristalli bianchi, che fondono a 135-136,° e non si colorano col cloruro ferrico.

Analisi elementare:

I. Gr. 0,2391 di sostanza fornirono gr. 0,5346 di CO^2 e gr. 0,1123 di H^2O.

II. Gr. 0,2128 di sostanza dettero (col metodo Kjeldahl) l'NH^3 necessaria per saturare cc. 12,15 di $H^2SO^4 {}^N/_{14}$, corrispondenti a mgr. 12,15 di azoto

	Trovato %		Calcolato
	I	II	per $C^{12}H^{13}NO^4$
C	60,97	—	61,23
H	5,22	—	5,58
N	—	5,72	5,97

Determinazione acidimetrica — Gr. 0,2575 di sostanza vennero saturati da cc. 10,9 di idrato sodico ${}^N/_{10}$.

Equivalente di neutralizzazione: trovato = 236; calcolato per $C^{12}H^{13}NO^4$ = 235.

Sale di argento — Gr. 0.1369 di sale fornirono gr. 0.0443 di argento metallico.

Calcolato per $C^{12}H^{12}NO^4Ag$: 31,35: trovato 31,40.

c) *Acidi p-etossifenilitaconammici.*

$C^{13}H^{15}NO^4$.

Colla fenetidina si ottennero egualmente tre isomeri.

I. *Isomero fus. 165-166°.*

Preparazione — Mescolando quantità equimolecolari di anidride itaconica e fenetidina sciolte separatamente in benzolo anidro si ottiene, con sensibile sviluppo di calore, un prodotto bianco-gialliccio, mentre il liquido si colora in giallo. Raccolto il prodotto e cristallizzato dall'alcool si presenta in belle scagliette madreperlacee fusibili a 165-166° in un liquido giallo bruno.

Proprietà — Ha reazione acida, si scioglie con effervescenza nella soluzione di carbonato sodico. non si colora col cloruro ferrico. è solubile in alcool, etere acetico, acetone a caldo; insolubile in benzolo, cloroformio, etere, etere di petrolio. Quest'acido si può preparare anche direttamente senza solventi, versando a poco a poco la fenetidina nella quantità calcolata di anidride itaconica e mescolandole intimamente.

Analisi elementare.

I Gr 0,2235 di sostanza dettero gr. 0,5112 di CO^2 e gr. 0,1194 di H^2O.

II Gr. 0,2238 di sostanza fornirono, (col metodo Kieldahl) l'ammoniaca corrispondente a cc, 8,7 di $H^2SO^4\ N/_{10}$. cioè a mgr. 12,2 di azoto.

	Trovato % I	Trovato % II	Calcolato per $C^{13}H^{15}NO^4$
C	62,37	—	62.60
H	5,95	—	6.07
N	—	5,45	5.63

Determinazione acidimetrica — Gr. 0,1918 di sostanza vennero neutralizzati da c.c. 7,6 di idrato sodico $N/_{10}$.

Equivalente di neutralizzazione: trovato 255; calcolato per $C^{13}H^{15}NO^{4} = 249$.

Sale di argento — Aggiungendo la quantità calcolata di nitrato d'argento alla soluzione del sale sodico dell'acido si ottiene un precipitato bianco, che raccolto e seccato nel vuoto si mostra abbastanza stabile.

Analisi — Gr. 0, 1954 del sale d'argento dettero gr. 0,0588 di argento metallico.

Calcolato $^0/_0$ di $C^{13}H^{14}NO^{4}Ag$: 30,30; trovato 30,09.

II. *Isomero fus. 148°-149°.*

Preparazione — Si ottiene aggiungendo alla p-etossifenilitaconimmide, disciolta nella soluzione d'idrato sodico, acido cloridrico concentrato fino a che non si forma un precipitato giallo che si raccoglie, si lava e si secca nel vuoto.

Proprietá — Fonde a 148°-149°, si scioglie con effervescenza nel carbonato sodico, e dà una colorazione rossa col cloruro ferrico; bollito con acqua si trasforma nell'isomero bianco (III) fusibile a 134-135°.

Analisi elementare :

I. Gr. 0,2354 di sostanza fornirono gr. 0,5386 di CO^{2} e gr. 0,1190 di $H^{2}O$.

II. Gr. 0,2103 di sostanza dettero (col metodo Kjeldahl) tanta NH^{3} da saturare cc. 12,45 di $H^{2}SO^{4}$ $^N/_{14}$, corrispondente a mgr. 12,4 di azoto.

	Trovato $^0/_0$ I	II	Calcolato per $C^{13}H^{15}NO^{4}$
C	62.36	—	62,60
H	5.62	—	6,07
N	—	5,91	5,63

Determinazione acidimetrica: Gr. 0,2049 di sostanza richiesero per la saturazione cc. 8,0 di idrato sodico $^N/_{10}$.

Equivalente di neutralizzazione: calcolato per $C^{13}H^{15}NO^{4}$ 249: trovato : 255.

Sale di argento : Venne preparato come innanzi.

Analisi : Gr. 0,1313 di sale dettero gr. 0.0402 di Argento metallico.

Calcolato °/₀ di $C^{13}H^{14}NO^{4}Ag$: 30,30; trovato: 30,61.

HI. *Isomero fus. 134°-135°.*

Preparazione : Si ottiene facendo bollire in acqua l'acido giallo precedente.

Proprietà: Cristalli bianchi solubili in alcool ed acetone, poco solubile in etere, fusibile alla temperatura di 134°-135°.

Analisi elementare :

I. Gr. 0,2185 di sostanza fornirono gr. 0,5016 di CO^2 e gr. 0,1160 di H^2O.

II. Gr. 0,1948 di sostanza dettero (col metodo Kjeldahl) l'NH^3 necessaria per saturare cc. 10,7 di H^2SO^4 $^N/_{14}$, corrispondente a mgr. 10,7 di azoto.

	Trovato °/₀ I	II	Calcolato per $C^{13}H^{15}NO^4$
C	62,60	—	62,60
H	5,90	—	6,07
N	—	5,49	5,63

Determinazione acidimetrica : Gr. 0,3451 di sostanza richiesero cc. 13,7 di NaOH $^N/_{10}$.

Equivalente di neutralizzazione: calcolato per $C^{13}H^{15}NO^4$: 249; trovato : 251.

Sale di argento : Venne preparato come sopra.

Analisi : Gr. 0,1132 di sale dettero gr. 0,0342 di argento metallico.

Calcolato per $C^{13}H^{15}NO^{4}Ag$: 30,30; trovato: 30,21.

B) Immidi.

Si sono preparate scomponendo gli acidi ammici corrispondenti, in ambiente di CO^2, ad una temperatura di poco superiore a quella della fusione e sino a che cessava lo sviluppo di acqua, o scaldando, egualmente in corrente di CO^2, intorno a 130°, quantità equimolecolari di anidride itaconica e dell'amminofenolo, insieme mescolati, sino a fusione tranquilla. Nei due casi il prodotto, dopo il raffreddamento, veniva ripetutamente cristallizzato dall'alcool.

Immide p-ossifenilitaconica.

$C^{11}H^{9}NO^{3}$

Proprietá: Aghi gialli, fusibili a 104°-105° in un liquido giallo-bruno.

Analisi:

I. Gr. 0,2203 di sostanza dettero gr. 0,5226 di CO^{2} e gr. 0,0825 di $H^{2}O$.

II. Gr. 0,2132 di sostanza dettero gr. 0,5071 di CO^{2} e gr. 0,0899 di $H^{2}O$.

III. Gr. 0,2241 di sostanza dettero (col metodo Kieldahl) tanta NH^{3} da saturare cm³ 10,3 di $H^{2}SO^{4}$ $N/_{10}$, corrispondente a mgr. 14,4 di azoto.

IV. Gr. 0,1394 di sostanza fornirono tanta NH^{3} da saturare cm³ 9,2 di $H^{2}SO^{4}$ $N/_{14}$, corrispondente a mgr. 9,2 di azoto.

	Trovato °/₀				Calcolato per $C^{11}H^{9}NO^{3}$
	I	II	III	IV	
C	64,68	64,86	—	—	64,98
H	4,19	4,21	—	—	4.47
N	—	—	6,45	6,61	6,91

Immide p-metossifenilitaconica.

$C^{12}H^{11}NO^{3}$

Proprietà: Cristallizza dall'alcool in piccoli aghi gialli fusibili a 101°-102° in un liquido giallo-bruno. E' insolubile nel benzolo, cloroformio ed etere di petrolio, si scioglie nell'acetone, specialmente a caldo. Coll'idrato e coll'alcoolato sodico si colora intensamente in rosso-violetto.

Analisi elementare:

I. Gr. 0,2183 di sostanza dettero gr. 0,5282 di CO^{2} e gr. 0,0934 di $H^{2}O$.

II. Gr.0 ,2341 di sostanza fornirono gr. 0,5654 di CO^{2} e gr. 0,1190 di $H^{2}O$.

III. Gr. 0,2399 di sostanza dettero (col metodo Kieldahl) l'NH^{3} necessaria per saturare cc. 10,5 d'$H^{2}SO^{4}$ $N/_{10}$, corrispondente a mg. 11,3 di azoto.

IV Gr. 0,1942 di sostanza svilupparono (col metodo Kjeldahl) tanta NH^3 da saturare oe. 11,7 di H^2SO^4 $^N/_{14}$, corrispondente a mgr. 11,3 di azoto.

	Trovato °/₀				Calcolato per $C^{12}H^{11}NO^3$
	I	II	III	IV	
C	65,96	65,81	—	—	66.31
H	4.76	5,64	—	—	5.11
N	—	—	6.14	6,04	6,46

Immide p-etossifenilitaconica.

$C^{13}H^{13}NO^3$

Proprietá: Aghi gialli fusibili a 99°-100° in un liquido giallo, solubile nell'alcool e nell'acetone a caldo, insolubile nel benzolo, cloroformio, ed etere di petrolio; si colora in rosso-violetto con l'idrato sodico o potassico.

Analisi elementare:

I. Gr. 0,2302 di sostanza dettero gr. 0,5672 di CO^2 e gr. 0,1080 di H^2O.

II. Gr. 0,2407 di sostanza fornirono gr. 0,5953 di CO^2 e grammi 0.1279 di H^2O.

III. Gr. 0,2175 di sostanza dettero (col metodo Kjeldahl) tanta NH^3 da saturare cc. 9,5 di H^2SO^4 $^N/_{10}$, corrispondenti a mgr. 13,3 di azoto.

IV. Gr. 0,2097 di sostanza svilupparono (col metodo Kjeldahl) l'NH^3 corrispondente a cc. 13,6 d'H^2SO^4 $^N/_{14}$, corrispondente a mgr. 13,6 di azoto.

	Trovato °/₀				Calcolato
	I	II	III	IV	per $C^{13}H^{13}NO^3$
C	67.15	67.82	—	—	67,48
H	5.25	5.90	—	—	5,67
N	—	—	6.13	6,48	6,07

C) Diammidi itaconiche.

Preparazione — Si sono ottenute mescolando quantità corrispondenti ad una molecola di anidride e a due di amminofenoli e riscaldando verso 200° in corrente di CO^2. Dopo il raffreddamento la massa fusa veniva cristallizzata dall'alcool.

p-ossifenilitacondiammide.

$C^{17}H^{16}N^2O^4$

Proprietà — Cristallizza dal benzolo in belle laminette bruno-chiare, fusibili a 132°-133°.

Analisi elementare :

I. Gr. 0,2148 di sostanza fornirono gr. 0,5134 di CO^2 e gr. 0,1007 di H^2O.

II. Gr. 0,1793 di sostanza fornirono (col metodo (Kieldahl). tanta NH^3, da saturare cc. 15,6 di H^2SO^4 $N/_{14}$, corrispondente a mgr. 15,6 di azoto.

	Trovato %		Calcolato
	I	II	per $C^{17}H^{16}N^2O^4$
C	65,17	—	65,38
H	5,21	—	5,12
N	—	8,97	8,70

p-metossifenilitacondiammide.

$C^{19}H^{20}N^2O^4$

Proprietà — Scaglie madreperlacee, insolubili nell'acqua, etere cloroformio e benzolo, poco solubili nell'alcool e nell'acido acetico freddi. Fondono a 155°-156° e non sono attaccate da soluzioni anche concentrate di potassa bollente.

Analisi elementare :

I. Gr. 0,2144 di sostanza fornirono gr. 0,5253 di CO^2 e gr. 0,1102 di H^2O.

II. Gr. 0,1888 di sostanza svilupparono (col metodo Kieldahl) tanta NH^3 da saturare cc. 15,5 d'H^2SO^4 $N/_{14}$, corrispondente a mgr. 15,5 di azoto.

	Trovato %		Calcolato
	I	II	per $C^{19}H^{20}N^2O^4$
C	66,82	—	67,05
H	5,72	—	5,88
N	—	8,26	8,23

p-etossifenilitacondiammide.

$C^{21}H^{24}N^2O^4$

Cristallizzata dall'alcool si presenta sotto forma di sottili scaglie splendenti, madreperlacee, fusibili a 173°-174°. Coi solventi si comporta come la diammide precedente e non è attaccata dalla potassa bollente.

Analisi elementare :

I. Gr. 0,2361 di sostanza dettero gr. 0,5878 di CO^2 e gr. 0,1426 di H^2O.

II. Gr. 0.1952 di sostanza dettero (col metodo Kjeldahl) l'NH^3 necessaria a saturare cc. 14,8 d'H^2SO^4 $^N/_{14}$, corrispondente a mgr. 14,8 di azoto.

	Trovato % I	Trovato % II	Calcolato per $C^{21}H^{24}N^2O^4$
C	68,12	—	68.47
H	6,71	—	6,52
N	—	7,47	7.60

Derivati pirocinconici

(Abati G.).

A) Anidride pirocinconica e p-amminofenolo.

1) In soluzione alcoolica a caldo; *p-ossifenilpirocinconimmide:*

$C^{12}H^{11}NO^3$.

Mescolando assieme soluzioni alcooliche di quantità equimolecolari delle due sostanze e riscaldando il liquido sino all'ebollizione, esso imbrunisce fortemente; perciò dopo raffreddamento vien sottoposto ad una corrente di anidride solforosa per circa un'ora e mezza. Dopo tal trattamento il liquido si scolora parzialmente rimanendo però sempre di un colore giallo carico. Filtrato e concentrato, lascia deporre, dopo alquanto riposo, una massa cristallina, che raccolta e lavata con un po' d'alcool è di un bel giallo canarino ed ha l'aspetto di sostanza pura.

Caratteri: I cristalli si possono ottenere di una certa grandezza, sino ad un centimetro di lato, dalle soluzioni alcooliche lasciate evaporare lentamente. Fonde a 200° ed è facilmente solubile in alcool, molto meno nel benzolo anche a caldo. Trattando con acqua la soluzione alcoolica dell'immide gialla si ottiene sotto forma di un finissimo precipitato cristallino l'immide di color bianco, con punto di fusione pressochè eguale a quello dei cristalli gialli. Si ottiene pure l'immide bianca polverizzando in un mortaio i cristalli gialli. Tanto questa, come quella ottenuta per precipitazione coll'acqua si sciolgono in soluzione al 10 °/₀ di carbonato sodico, mentre il liquido assume colorazione gialla che però dopo un paio di minuti scompare. L'immide gialla invece non si scioglie a freddo, ma solo a caldo nella soluzione di carbonato sodico, non dando luogo però a colorazione gialla; il liquido rimane incolore.

Analisi elementare:

I. gr. 0.2307 di sostanza (immide gialla) dettero grammi 0,1003 di H^2O.

II. gr. 0,2358 di sostanza (immide gialla) dettero, secondo il metodo Kieldahl l'ammoniaca corrispondente a cc. 10,75 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

III. gr. 0,2145 di sostanza (immide bianca precipitata) svilupparono nel metodo Kjeldahl, l'ammoniaca corrispondente a cc. 9,5 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

	Trovato °/₀			Calcolato per $C^{12}H^{11}O^3N$
	I	II	III	
H	4,87	—	—	5.12
N	—	6.40	6.22	6,47

2.) *Reazione in soluzione acetonica.*

Per preparare l'acido ammico, non potendosi adottare per il p-aminofenolo il metodo di mescolare a freddo soluzioni benzoliche delle due sostanze, data la scarsa solubilità dell'amminofenolo nel benzolo, si tentò il metodo all'acetone. Gr. 2.2 di amminofenolo e gr. 2.5 di anidride vennero perciò polverizzati assieme in un mortaio, indi aggiunto tanto acetone quanto occorreva per portar tutto in soluzione. Colorandosi il liquido fortemente in bruno,

lo si trattò in una beuta con corrente di anidride solforosa prima. quindi di acido solfidrico, e si separò colla filtrazione lo zolfo precipitato. Dal liquido, che si mostrava colorato in giallo bruno. per aggiunta di acqua, si separarono scagliette bianche lucenti, che vennero identificate come anidride pirocinconica per il loro punto di fusione (96°), per la reazione acida e per non contenere azoto. Il peso era di gr. 1,1, quasi la metà cioè dell'anidride usata. Dalle acque madri per concentrazione a b. m. si separarono già a caldo scagliette bianco-giallastre in quantità di circa gr. 1,2 che vennero identificate come immide, fondente a 198°. Dal liquido filtrato, lasciato a sè, si separò a poco a poco una massa nerastra che mostrava la presenza di eccesso di p. amminofenolo nel liquido. Da quanto si è osservato risulta quindi che invece di formarsi l'acido ammico, in una prima fase della reazione, si è formato il pirocinconammato dell'amminofenolo, rimanendo inalterata metà dell'anidride presente, e ulteriormente il pirocinconammato si è scisso in immide ed in amminofenolo.

3). *Azione degli acidi sul pirocinconammato di potassio.*

Allo scopo di ottenere l'acido ammico si è tentato pure questo metodo, che nel caso dei corrispondenti derivati delle anidridi omologhe dette sempre buon risultato. Gr. 0,7615 di immide bianca, precipitata con acqua dalla soluzione alcoolica. vennero sciolti in alcool e trattati con la quantità corrispondente di soluzione alcoolica di idrato di potassio per formare il pirocinconamanto alcalino, il quale venne poi trattato con soluzione $^{N}/_{10}$ di acido solforico corrispondente alla quantità di idrato alcalino usato. Dal liquido si separò ancora l'immide gialla col punto di fusione 198°.

B) Anidride pirocinconica e p-anisidina.

1). *In soluzione alcoolica a caldo: p-metossifenilpirocinconimmide.*

$C^{13}H^{13}O^{3}N.$

Mescolando assieme soluzioni alcooliche di anidride e di p-anisidina in quantità corrispondenti ai loro pesi molecolari e riscaldando sino ad ebollizione, si ottiene un liquido di colore giallo

intenso. Filtrato a caldo, e aggiuntavi tanta acqua bollente sinchè incominciava a intorbidare, si lasciò a sè, e per lento raffreddamento si venne separando dal liquido una massa cristallina costituita da aghetti prismatici.

Caratteri — L'immide purificata con ripetute cristallizzazioni sia dall'alcool come dall'acido acetico fonde a 139° e si presenta in lunghi prismetti di color giallo-paglierino, che fondono in un liquido giallo, e si risolidificano pure in giallo. Lasciando svaporare a temperatura ordinaria le sue soluzioni alcooliche, benzoliche o acetiche, essa si separa in prismetti gialli, dall'etere e dall'acetone invece in aghetti bianchi. Si ottiene pure bianca precipitandola a temperatura ordinaria con acqua dalle soluzioni acetiche. L'immide bianca precipitata ha lo stesso punto di fusione dei cristalli gialli; rimane bianca sino alla temperatura di fusione, ma fonde in un liquido giallo e risolidifica in giallo.

Analisi elementare:

I. Gr. 0,2360 di sostanza diedero gr. 0,1209 di H^2O;

II. Gr. 0,2203 di sostanza fornirono gr. 0,1090 di H^2O;

III. Gr. 0,2249 di sostanza svilupparono cc. 12,4 di azoto a 15° e 751 mm.

IV. Gr. 0,2387 di sostanza diedero cc. 13,35 di azoto a 16° e 746 mm.

V. Gr. 0.2125 di sostanza svilupparono (col metodo Kjeldahl) l'ammoniaca corrispondente a cc. 8,7 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

VI. Gr. 0,2317 di immide bianca fornirono (col metodo Kjeldahl) l'ammoniaca corrispondente a cc. 9,5 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

	Trovato %						Calcolato
	I	II	III	IV	V	VI	per $C^{13}H^{13}O^3N$
H =	5,73	5.54	—	—	—	—	5,68
N =	—	—	6,46	6,48	5,75	5,76	6,07

Determinazione del peso molecolare in soluzione acetica.

Immide gialla :

	Concentr.	Abbass. termometrico	Coeff. d'abbass.	Peso molec. trovato	Abb. mol. per peso mol.=231.
I.	0,615	0°,095	0°,1536	254	35,5
II.	1,429	0°,215	0°,1504	259	34,8
III.	2,457	0°,385	0°,1567	249	36,2

Immide bianca:

I.	1.032	0°,17	0°,1647	237	38,1
II.	2,014	0°,31	0°.1539	253	35,6

2). *Reazione in soluzione acetonica a temperatura ordinaria.* — Mescolando intimamente in mortaio quantitá corrispondenti ai pesi molecolari dell'anidride e di p-anisidina e aggiungendovi acetone mentre si continua ad agitare, si osserva dapprima formazione di croste che per aggiunta di un altro poco d'acetone e un poco d'acqua si sciolgono completamente. Dopo breve tempo però si separa in seno al liquido, di color giallastro, una sostanza in aghetti. Posto il mortaio in essicatore, all'indomani si trova un abbondante deposito di aghetti giallo chiari, che racolti mostrano i caratteri dell'immide sopra indicata, tra gli altri lo stesso punto di fusione (139°).

3). *Reazione in soluzione benzolica: p-metossifenilpirocinconammato di p. ansidina* $C^{20}H^{24}N^{2}O^{5}$. — Mescolando assieme a temperatura ordinaria soluzioni benzoliche contenenti quantità corrispondenti ai pesi molecolari dell'anidride e di p. anisidina, si ha in breve un abbondante precipitato che, raccolto alla pompa e lavato con un po' di benzolo, si mostra costituito da minutissimi aghetti bianchi.

Caratteri:

La sostanza ingiallisce intorno a 85° e fonde da 90° a 91° in giallo; per raffreddamento si solidifica in bianco-gialliccio. Umettata con acqua sopra cartina di tornasole azzurra la arrossa.

Determinazione acidimetrica:

Gr. 0.4805 di sostanza sospesi in miscuglio di acqua e alcool vennero neutralizzati con idrato sodito $N/_{10}$. continuando ad agitare e usando come indicatore il tornasole.

	Trovato	Calcolato per l'acido ammico	Calcolato per il pirocinconammato
NaOH $N/_{10}$:	cc. 13,0	cc. 19,3	cc. 12.9

Aggiungendo al liquido neutro la quantità di acido solforico $N/_{10}$ corrispondente all'idrato sodico usato. si separa tosto, come pure in seguito dal liquido filtrato. una sostanza bianca in

aghetti, insolubile in soluzione di carbonato sodico ed avente lo stesso punto di fusione deil'immide (139°).

Determinazione di azoto:

I. Gr. 0.2540 di sostanza (I preparato) diedero (col metodo Kieldahl) l'ammoniaca corrispondente a cc. 13,4 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

II. Gr. 0.2071 di sostanza (I preparato) fornirono (e. s.) l'ammoniaoa corrispondente a cc. 10,9 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

III. Gr. 0,2219 di sostanza (II preparato) diedero (c. s.) l'ammoniaca corrispondente a cc. 11,5 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

	Trovato %			Calcolato per:	
	I	II	III	pirocinconammato	acido ammico
N =	7,41	7,39	7,28	7.54	5,63

Determinazione crioscopica in soluzione di bromuro d'etilene (Costante usata = 117,9).

Concentr.	Abbass. termom.	Coeff. d'abbass.	Peso mol. trovato	Peso mol. calcol. per il pirocinconammato	pirocinconammato × $^1/_3$
0,9633	0°,815	0,8460	139,4	372	124

Si è tentato di operare in una concentrazione maggiore, ma una parte della sostanza si separò prima del congelamento. La determinazione mostra come il pirocinconammato in soluzione si scinda nelle tre molecole che lo costituiscono.

c) Anidride pirocinconica e p.fenetidina.

1. *In soluzione alcoolica a caldo*: *p-etossifenilpirocinconimmide*, $C^{14}H^{15}NO^3$.

Riscaldando sino all'ebollizione il miscuglio di soluzioni alcooliche dell'anidride e della fenetidina a molecole eguali si ottiene per raffreddamento una massa bruna. Purificata questa per ripetute cristallizzazioni dall'alcool, previo trattamento con carbone animale, si presenta costituita da aghi lucenti di un bel colore giallo.

Caratteri — L'immide cristallizza dall'alcool, dal benzolo e dall'acido acetico in aghi gialli, finissimi; dalle soluzioni diluite per lenta evaporazione alla temperatura ordinaria si separano aghi

lunghi più centimetri, talvolta saldati insieme in fasci, e non si è mai potuta ottenere in cristalli adatti a misure cristallografiche. Fonde a 117°. Mescolando rapidamente dell'acqua alle soluzioni acetiche l'immide precipita nella forma bianca, che fonde tra i 116° ed 117° rimanendo bianca sino a tale temperatura.

Analisi :

Gr. 0,2397 di sostanza dettero (col metodo Kjeldahl) l'ammoniaca corrispondente a cc. 9,9 di H^2SO^4 $^N/_{10}$.

Calcolato per $C^{14}H^{15}O^3N$: N = °/₀ 5,73 ; trovato : N °/₀ = 5,80.

Determinazione del peso molecolare in soluzione acetica.

	Concent.	Abbas. termometrico	Coeffic. d'abbassam.	Peso mol. trovato	Abbass. molec. per: 245,19
I.	1,215	0°,21	0°,1729	223,6	42,4
II.	1,898	0°,32	0°,1686	231,3	41,3

2. *Reazione in soluzione benzolica a temperatura ordinaria: p-etossifenilpirocinconammalo di p-fenetidina.*

Operando nello stesso modo che nel caso della p-anisidiua si ottiene un precipitato bianco costituito da minutissimi aghetti. Riscaldati sopra 80° ingialliscono fondendo a 94° in giallo, e per raffreddamento il liquido si solidifica nuovamente in giallo. Umettati su cartine azzurre di tornasole le arrossano.

Analisi :

I. Gr. 0,2274 di sostanza dettero (col metodo Kieldahl) l'ammoniaca corrispondente a cc. 11,1 di H^2SO^4 $^N/_{10}$;

II. Gr. 0,2224 di sostanza dettero c.c. 13,5 di azoto a 26° e 746 mm.

	Trovato °/₀ I	Trovato °/₀ II	Calcolato pel pirocinconammato	Calcolato per l'acido ammico
N	6,85	6,80	7,01	5,34

Determinazione crioscopica in soluzione di nitrobenzolo. (costante usata : 70,7).

	Concen.	Abbas. term.	Coeffic. d'abbas.	Peso mol. trovato	Peso mol. calcolato per il pirocin.	Peso mol. calcolato per il piroc. $^1/_3$
I.	1,305	0°,66	0,5057	139,8	400,36	133,45
II.	2,040	1°,03	0,5049	140.1		

Anche qui, come nel caso dell'anisidina, la determinazione crioscopica mostra ohe il pirocinconammato in soluzione è scisso nelle tre molecole che concorrono a formarlo.

Lasciata a sè la soluzione nitrobenzolica in capsula a temperatura ordinaria, dopo qualche mese, svaporato completamente il solvente, alle pareti si trovarono deposti gli aghetti gialli caratteristici dell'immide, collo stesso punto di fusione, accanto a sostanza molto bruna dovuta alla fenetidina.

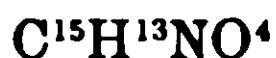
Derivati ftalici, citraconici, itaconici, e maleinici. dell'o-anisidina.

(Allegri C.).

Acidi ammici.

Preparazione — Vennero ottenuti mescolando quantità equimolecolari dell'anidride corrispondente e di o-anisidina sciolte separatamente in acetone o benzolo anidri.

Acido o-metossifenilftalammico.

$C^{15}H^{13}NO^{4}$

Proprietà — Cristalli bianchi fusibili a 168°-169°, solubili nell'alcool e nell'acetone, insolubili nel benzolo. La soluzione idroalcoolica con qualche goccia di cloruro ferrico dà una colorazione gialla che dopo un certo tempo diviene rosso-violetta.

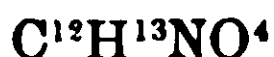
Determinazione dell'azoto — Gr. 0,2702. di sostanza dettero (col metodo Kieldahl) l'ammoniaca necessaria a saturare cc. 9,9 di ac. solforico $^{N}/_{10}$, corrispondente a mgr. 13,9 di azoto.

Calcolato per $C^{15}H^{13}NO^{4}$: N $^0/_0 = 5,17$; trovato: N $^0/_0 = 5,10$.

Determinazione acidimetrica — Gr. 0,3856 di sostanza sospesa nell'acqua richiesero per la neutralizzazione cc. 16,9 di idrato sodico $^{N}/_{10}$.

Calcolato per gr. 0,3856 di $C^{15}H^{13}NO^{4}$: NaOH = cc. 14,2.

Acido o-metossifenilcitraconammico.

$C^{12}H^{13}NO^{4}$

Proprietà — Piccolissimi cristalli di color giallo-canarino o

minuti aghi sericei dello stesso colore, fusibili a 116°-117°, solubili facilmente in acetone ed in alcool, insolubili in etere, poco solubili in benzolo. La soluzione idro-alcoolica con cloruro ferrico assume dopo circa mezz'ora una colorazione rosso-violetta intensa.

Determinazione dell'azoto :

I. Gr. 0,2184 di sostanza dettero (col metodo Kieldahl) l'NH^3 necessaria a neutralizzare cc. 9.25 di ac. solforico $^N/_{10}$, corrispondente a mgr. 13 di azoto.

II. Gr. 0.3042 di sostanza fornirono (col metodo Kieldahl) tanta NH^3 da neutralizzare cc. 12.8 di ac. solforico $^N/_{10}$, corrispondente a mgr. 18 di azoto.

	Trovato %		Calcolato per $C^{12}H^{13}NO^4$
	I	II	
N	5,94	5.91	5,97

Determinazione acidimetrica — Gr. 0,2762 di sostanza in soluzione idro-alcoolica richiesero cc. 11.5 di idrato sodico $^N/_{10}$ per la neutralizzazione.

Calcolato per gr. 0.2762 di $C^{12}H^{13}NO^4$: NaOH cc. 11,7.

Acido o-metossifenilitaconammico.

$C^{12}H^{13}NO^4$

Proprietà — Piccoli aghi bianchi fusibili a 128°-129°, solubili in alcool, etere, acetone, benzolo. Con cloruro ferrico dà una colorazione violetta pallida.

Determinazione dell'azoto — Gr. 0,2770 di sostanza dettero (col metodo Kieldahl) tanta NH^3 da saturare cc. 11.7 di ac. solforico $^N/_{10}$, corrispondente a mgr. 16,42 di azoto.

Calcolato per $C^{12}H^{13}NO^4$: N % = 5.97 ; trovato : N % = 5.93.

Determinazione acidimetrica — Gr. 0,4708 di sostanza richiesero per la neutralizzazione cc. 20.2 di idrato sodico $^N/_{10}$.

Calcolato per $C^{12}H^{13}NO^4$: NaOH cc. 20,1

Acido o-metossifenilmaleinammico.

$C^{11}H^{11}NO^4$

Proprietà — Polvere amorfa di color giallo-citrino, fusibile a 144°-145°, solubile in alcool ed acetone, insolubile in benzolo. Con

cloruro ferrico assume dopo circa un giorno colorazione rosso-vinosa.

Determinazione di azoto — Gr. 0,2703 di sostanza dettero (col metodo Kieldahl) l' NH^3 necessaria a saturare cc. 12,2 di ac. solforico $^N/_{10}$, corrispondente a mgr. 17,13 di azoto.

Calcolato per $C^{11}H^{11}NO^4$: N $^0/_0 = 6.34$; trovato: N $^0/_0 = 6,33$.

Determinazione acidimetrica. — Gr. 0.3654 di sostanza richiesero per la neutralizzazione cc. 16,5 di NaOH $N/_{10}$.

Calcolato per $C^{11}H^{11}NO^4$: NaOH cc. 16,52.

Immidi.

Preparazione. — Vennero ottenute mescolando quantità equimolecolari di o-anisidina e dell'anidride corrispondente e scaldando il miscuglio alla temperatura di 120°-130°, in corrente di anidride carbonica fino a fusione tranquilla. Il prodotto così ottenuto veniva cristallizzato dall'alcool.

Non si potè ottenere l'immide o-metossifenilmaleinammica.

Immide o-metossifenilftalica.

$C^{15}H^{11}NO^3$

Proprietà. — Cristallizza in prismi bianchi fusibili a 155°-156°, molto solubili in acetone e benzolo, meno solubili in alcool, insolubili in etere.

Determinazione di azoto. — Gr. 0,1562 di sostanza dettero (col metodo Kieldahl) l'NH^3 necessaria a saturare cc. 6 di ac. solforico $N/_{10}$, corrispondente a mgr. 8,42 di azoto.

Calcolato per $C^{15}H^{11}NO^3$: N $^0/_0$ 5.54; trovato: N $^0/_0$ 5.39.

Immide o-metossifenilcitraconica.

$C^{12}H^{11}NO^3$

Proprietà. — Cristallizzata dall'alcool si presenta sotto forma di polvere giallo-chiara. fusibile a 98°-99° e solubile in alcool, etere, acetone. Con la potassa alcoolica dà colorazione violetta.

Determinazione di azoto. Gr. 0,290 di sostanza dettero (col metodo Kieldahl) l'NH^3 necessaria a saturare cc. 13 di ac. solforico $N/_{10}$, corrispondente a mgr. 18,25 di azoto.

Calcolato per $C^{12}H^{11}NO^3$: N $^0/_0$ 6.46; trovato: N $^0/_0$ 6,25.

Immide o-metossifenilitaconica.

$C^{12}H^{11}NO^{3}$

Proprietà. — Polvere bianca, fusibile a 112°-113°, solubile in alcool, acetone, benzolo.

Determinazione di azoto. — Gr. 0,1832 di sostanza fornirono (col metodo Kieldahl) una quantità di ammoniaca corrispondente a cc. 8,3 di $H^2SO^4 N/_{10}$, cioè a mgr. 11,65 di azoto.

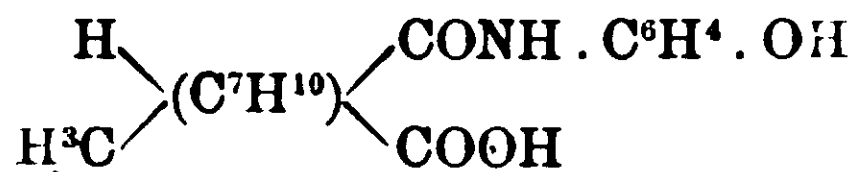
Calcolato per $C^{12}H^{11}NO^{3}$: N $^{0}/_{0}$ 6,46; trovato: N $^{0}/_{0}$ 6,36.

Derivati canforici.

(LEONE G. e D'EMILIO C.).

A) Acidi canforammici.

Ac. p-ossifenilcanforammico α cis

$$\begin{matrix} H \\ H^3C \end{matrix} \Big\rangle (C^7H^{10}) \Big\langle \begin{matrix} CONH \, . \, C^6H^4 \, . \, OH \\ COOH \end{matrix}$$

Preparazione — Quantità equimolecolari di anidride canforica e di p-aminofenolo sciolte in acetone, vennero mescolate assieme e scaldate per circa mezz'ora a ricadere. Col raffreddamento si ebbe un precipitato cristallino bruno che fu cristallizzato dall'alcool.

Proprietà — Imbrunisce a 155° e fonde a 165° in un liquido scuro, presenta reazione acida ed è facilmente solubile in acetone ed alcool, poco solubile in etere acetico, pochissimo solubile in acqua, etere, benzolo. Non dà reazione coll'isocianato di fenile.

Determinazione acidimetrica:

Gr. 0,4062 di sostanza richiesero per la saturazione cc. 14 di idrato sodico $^{N}/_{10}$.

Equivalente di neutralizzazione: trov. 290.13.

calc. per $C^{16}H^{21}NO^{4} = 291,18$.

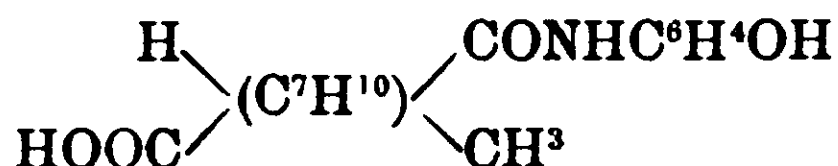
Potere rotatorio specifico:

In soluzione alcoolica (alcool a 95°) alla concentrazione mezzomolecolare, uno strato di soluzione di due decimetri a 16° di temperatura presenta la deviazione:

$$\alpha = + \ 1.35$$

ossia: $[\alpha]_D^{16} = + 46.36$

Ac. p-ossifenilcanforammico α trans

$$\begin{matrix} H \\ HOOC \end{matrix} > (C^7H^{10}) < \begin{matrix} CONHC^6H^4OH \\ CH^3 \end{matrix}$$

Preparazione — La soluzione acquosa del sale potassico dell'acido α *cis* precedentemente descritto scaldato a 120° in autoclave per la durata di dieci ore venne, dopo raffreddamento, trattato con la quantità calcolata di acido cloridrico. La sostanza separatasi sotto forma di polvere pesante, leggermente colorata in roseo, venne raccolta alla pompa, lavata e cristallizzata dall'alcool.

Proprietà — Presenta reazione acida, fonde a 226°, è solubile in acetone ed in alcool anche diluito, meno solubile in etere ed in benzolo. Non reagisce con l'isocianato di fenile.

Determinazione acidimetrica:

Gr. 0,2635 di sostanza richiesero cc. 9 di soluzione di idrato sodico $^N/_{10}$ per la saturazione.

Equivalente di neutralizzazione: Trovato 292,75.

» » » calcolato per $C^{16}H^{21}NO^4 = 291.18$.

Potere rotatorio specifico:

Uno strato di due decimetri di soluzione alcoolica mezzo-molecolare dell'acido presenta a 16° la deviazione:

$$\alpha = + \ 0,30$$

ossia: $[\alpha]_D^{16} = + 13,48$

Acido p-ossifenilcanforammico α (?)

$C^{16}H^{21}NO^4$.

Preparazione — Quantità equimolecolari di anidride canforica e p-amminofenolo sciolte separatamente in acetone vengono mescolate assieme alla temperatura ordinaria ed il miscuglio lasciato in riposo depone cristalli che si purificano con cristallizzazioni a freddo dall'alcool.

Proprietà — Cristalli talvolta colorati leggermente in roseo

ohe non fondono a 205°, ma imbruniscono e si scompongono completamente a 220°. Facilmente solubili in etere, benzolo, acetone ed alcool diluito. Scaldando la sua soluzione alcoolica si trasforma neil'isomero *α cis* fusibile a 165°. Non reagisce con l'isocianato di fenile.

Analisi elementare:

I. Gr. 0,2068 di sostanza dettero gr. 0,1298 di CO^2 e gr. 0,0131 di H^2O.

II. Gr. 0,1988 di sostanza fornirono (col metodo Kieldahl l'NH^3 necessaria a saturare cc. 6,7 di H^2SO^4 $^N/_{10}$, corrispondente a mgr. 9, 38 di azoto.

	Trovato °/₀ I	II	Calcolato per $C^{16}H^{21}NO^4$
C	65,76	—	65,97
H	6,34	—	7.21
N	—	4,71	4,81

Determinazione acidimetrica:

Gr. 0,3458 di sostanza richiesero per la neutralizzazione oc. 11,8 di soluzione $^N/_{10}$ di idrato sodico.

Equivalente di neutralizzazione. Trovato = 293,02

» » » calcolato per $C^{16}H^{21}NO^4$ = 291,18

Potere rotatorio specifico.

Uno strato di due decimetri di soluzione alcoolica (alcool a 95°) mezzo molecolare slla temperatura di 16° presenta la deviazione:

$$\alpha = + 3^0,4$$

$$\text{ossia: } [\alpha]_D^{16} = + 52.4$$

Ac. p-ossifenilcanforammico ?

$C^{16}H^{21}NO^4$.

Preparazione. — Scaldando in un tubo chiuso per 5 ore alla temperatura di 210° quantità equimolecolari di anidride canforica e p-amminofenolo si ottiene una massa nera fusa che estratta con etere acetico saturo di anidride solforosa, viene cristallizzata dall'alcool.

Proprietà — Cristalli bianchi fusibili in tubetto chiuso a 185°,

solubili in acqua, alcool, etere acetico. benzolo, acetone; non dànno reazione coll'isocianato di fenile.

Determinazione acidimetrica:

Gr. 0,2096 di sostanza richiesero per la saturazione cc. 7 di idrato sodico $^N/_{10}$.

Equivalente di neutralizzazione: Trovato 299,43.

» » » calcolato per $C^{16}H^{21}NO^4$=291,18

Potere rotatorio specifico.

Uno strato di due decimetri di soluzione mezzomolecolare dell'acido presentò alla temperatura di 16° la deviazione:

$$\alpha = + 0,36$$

ossia: $$[\alpha]_D^{16} = + 12,4$$

Acido p-metossifenilcanforammico?

$C^{17}H^{23}NO^4$

Preparazione. — Mescolando quantità equimolecolari di anidride canforica e di p-anisidina sciolte separatamente in benzolo si ottiene una massa bianca che si cristallizza dall'alcool.

Proprietà. — Grossi cristalli prismatici incolori fondenti a 198°. E' insolubile nell'alcool, etere e benzolo.

Analisi elementare:

I. gr. 0,2438 di sostanza dettero gr. 0,5962 di CO^2 e gr. 0,1647 di H^2O.

II. gr. 0,0882 di sostanza fornirono (col metodo Kieldabl) l'NH^3 necessaria a saturare cc. 2,8 di H^2SO^4 $^N/_{10}$, corrispondente a mgr. 4,00 di azoto.

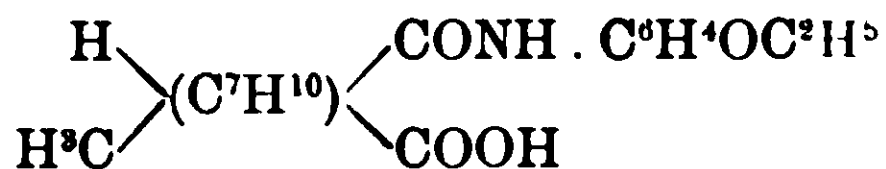
	Trovato %		Calcolato per $C^{17}H^{23}NO^4$
	I	II	
C	66,69	—	66,88
H	7,50	—	7,54
N	—	4,53	4,59

Determinazione acidimetrica:

Gr. 0.1966 di sostanza richiesero per la neutralizzazione cc. 6,4 di idrato sodico $^N/_{10}$.

Equivalente di neutralizzazione: trov. = 307.18
» » calc. per $C^{17}H^{23}NO^{4}$ = 305.27

Acido p-etossifenilcanforammico α cis

$$\begin{matrix} H \\ H^{3}C \end{matrix} \Big\rangle (C^{7}H^{10}) \Big\langle \begin{matrix} CONH . C^{6}H^{4}OC^{2}H^{5} \\ COOH \end{matrix}$$

Preparazione. — Scaldando per due ore a bagno di sabbia quantità equimolecolari di anidride canforica e p-fenetidina sciolte in toluolo si ottiene una sostanza cristallina, che dopo raccolta viene cristallizzata dall'alcool. Un acido identico si ottiene scaldando i reagenti per otto ore in autoclave senza solventi.

Proprietà. — Cristalli bianchi, solubili in alcool, etere, benzolo, etere acetico, fusibili a 199°.

Determinazione acidimetrica:

Gr. 0,3164 di sostanza richiesero per la saturazione cc. 9.9 di idrato sodico $^{N}/_{10}$.

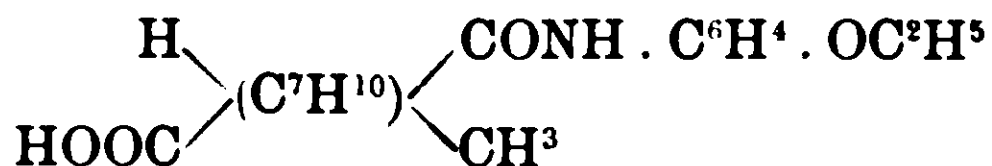
Equivalente di neutralizzazione: trov. = 319,59
» » » : calc.per $C^{18}H^{25}NO^{4}$ = 319.29.

Potere rotatorio specifico:

Uno strato di due decimetri di soluzione alcoolica (alcool a 95°) molecolare presentò alla temperatura di 25° la deviazione:

$$\alpha = + 3.17$$
$$\text{ossia: } [\alpha]_{D}^{16} = + 51,4$$

Acido p-etossifenilcanforammico α trans

$$\begin{matrix} H \\ HOOC \end{matrix} \Big\rangle (C^{7}H^{10}) \Big\langle \begin{matrix} CONH . C^{6}H^{4} . OC^{2}H^{5} \\ CH^{3} \end{matrix}$$

Preparazione. — La soluzione acquosa del sale potassico dell'acido *α cis* scaldata a 120° per circa dieci ore in autoclave viene trattata, dopo raffreddamento, con acido cloridrico, ed il prodotto ottenuto si scioglie in alcool da cui per lenta evaporazione rimane come una massa amorfa.

Proprietà. — Solubile nell'alcool, acetone, etere acetico e benzolo, fonde a 184°.

Determinazione acidimetrica.

Gr. 0,3090 di sostanza vennero neutralizzati da cc. 9,4 di idrato sodico $^{N}/_{10}$.

Equivalente di neutralizzazione: trov. 328,70

» » » : calc. per $C^{18}H^{25}NO^{4} = 319,29$

Potere rotatorio specifico :

Uno strato di due decimetri di soluzione alcoolica (alcool a 95°) uno molecolare alla temperatura di 25° presenta la deviazione:

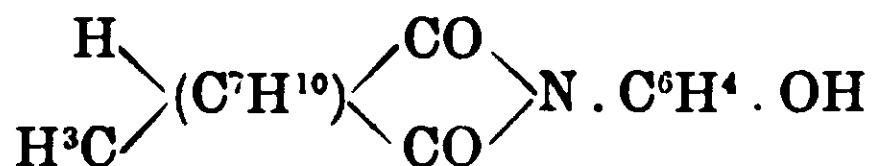
$$\alpha = +0,13$$

$$\text{ossia: } [\alpha]_{D}^{25} = +2,81$$

B) **Immidi.**

a) *Simmetriche.*

Immide p-ossifenilcanforica

$$\begin{matrix} H \\ H^{3}C \end{matrix} \Big\rangle (C^{7}H^{10}) \Big\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \Big\rangle N . C^{6}H^{4} . OH$$

Preparazione. — Quantità quasi equimolecolari (la base alquanto in eccesso) di cloruro di canforile e di p-ammidofenolo si sciolgono separatamente nell'acetone anidro e le soluzioni si riuniscono raffreddando dapprima il miscuglio, indi mantenendolo a ricadere per mezz'ora. Avvenuto il raffreddamento si separa una sostanza, che raccolta alla pompa viene riconosciuta per cloridrato di p-amminofenolo. Il liquido concentrato per distillazione fornisce un liquido vischioso commisto a cristalli che, raccolti alla pompa, si stendono sopra un piatto poroso e si mantengono per parecchi giorni in atmosfera di vapori di benzolo. La massa secca, liberata dal benzolo per evaporazione, si scioglie nell'alcool freddo e si lascia cristallizzare per evaporazione spontanea del solvente.

Proprietà. — Cristallini incolori fusibili a 218°, solubili in acetone, etere acetico, benzolo; poco solubili in alcool.

Determinazione di azoto :

Gr. 0,2120 di sostanza dettero (col metodo Kieldahl) tanta NH^{3} da saturare cc. 8,5 di $H^{2}SO^{4}$, corrispondente a mgr. 11,93 di azoto.

Calcolato per $C^{16}H^{19}NO^{4}$: N $^{0}/_{0}$ 5,12; trovato: N $^{0}/_{0}$ 5,6.

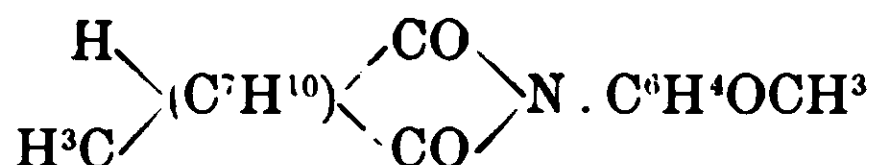
Potere rotatorio specifico:

Uno strato di due decimetri di soluzione alcoolica (alcool a 95°) alla concentrazione mezzo-molecolare, presentò alla temperatura di 25° la deviazione:

$$\alpha = + 0,15$$

$$\text{ossia:} \quad [\alpha]_D^{25} = + 5,49$$

Immide p-metossifenilcanforica

$$\begin{matrix} H \\ H^3C \end{matrix} \Big> (C^7H^{10}) \Big< \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \Big> N \,.\, C^6H^4OCH^3$$

Preparazione. — Scaldando verso 200° quantità equimolecolari di anidride canforica e p-anisidina per parecchio tempo e lasciando raffreddare il miscuglio, si ottiene una sostanza molto colorata, che sciolta nell'alcool, e scolorata con carbone animale cristallizza.

Proprietà. — Cristalli bianchi, fusibili a 110° solubili nell'alcool e nell'etere.

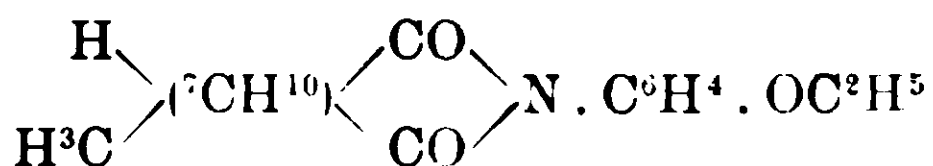
Analisi elementare:

I. Gr. 0,2208 di sostanza dettero gr. 0,5664 di CO^2 e gr. 0,1512 di H^2O.

II. Gr. 0,128 di sostanza fornirono (col metodo Kieldahl) l'NH^3 necessaria a saturare c.c. 4,4 di H^2SO^4 $N/_{10}$, corrispondente a mgr. 6,30 di azoto.

	Trovato % I	Trovato % II	Calcolato per $C^{17}H^{21}NO^3$
C	70,90	--	71,08
H	7,26	—	7,31
N	—	4,92	4,87

Immide p-etossifenilcanforica

$$\begin{matrix} H \\ H^3C \end{matrix} \Big> (C^7H^{10}) \Big< \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \Big> N \,.\, C^6H^4 \,.\, OC^2H^5$$

Preparazione. — Venne ottenuta come la p-ossifenilcanfo-

rimmide adoperando però soluzioni benzoliche invece di quelle acetoniche, e cristallizzando dall'alcool. Una seconda preparazione venne fatta per fusione come la p-metossifenilcanforimmide.

Proprietà. — Aghi bianchi fusibili a 111°.

Determinazione di azoto:

Gr. 0,4422 di sostanza dettero (col metodo Kieldahl) tanta ammoniaca da saturare cc. 14,5 d'H^2SO^4 $^N/_{10}$, corrispondente a mgr. 20,33 di azoto.

Calcolato per $C^{18}H^{23}NO^3$: N $^0/_0$ = 4,64; trovato: N $^0/_0$ = 4.60.

Potere rotatorio specifico:

Uno strato di due decimetri di soluzione alcoolica (alcool a 95°) della sostanza alla concentrazione mezzo-molecolare presentò, alla temperatura di 25°, la deviazione:

$$\alpha = -\ 0,40$$

$$\text{ossia:}\quad [\alpha]_D^{25} = -\ 13,28$$

Derivati isoftalici e tereftalici.

(PUGLIESE D. e SELVAGGI G.).

Acido isoftalico e p-amminofenolo — Quantità equimolecolari di acido isoftalico (gr. 3,32) e di p-amminofenolo (gr. 2,18) furono trattati a ricadere con molto alcool sino a completa dissoluzione; per raffreddamento si ebbe un primo prodotto e l'acqua madre alcoolica, per successiva concentrazione, ne dette un secondo, un terzo ed un quarto, che raccolti e seccati sommavano a circa gr. 2,5 presentando lo stesso aspetto e le stesse reazioni.

Analizzati mediante titolazione con idrato sodico $^N/_{10}$. in presenza di fenolftaleina, mostrarono di non essere altro che acido isoftalico.

Il II prodotto p. es. dette questi risultati:

Sostanza: gr. 0,1793, sospesa in acqua, fu neutralizzata da cm^3 21,4 di idrato sodico $^N/_{10}$.

Trov.: cm^3 21.4 Calc. per g. 0,1793 di $C^6H^4\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{matrix}$: cm^3 21.6

Il filtrato del IV prodotto era ormai talmente imbrunito per l'alterazione del p-amminofenolo, da non poter procedere oltre nella concentrazione, ed il fatto d'aver isolato la maggior parte dell'acido impiegato dimostrava chiaramente che la reazione fra le due sostanze non era avvenuta.

Acido isoftalico e p-anisidina.

Fatta separatamente la soluzione in alcool di g. 1,66 di acido e di g. 1,23 di p-anisidina (quantità equimolecolari) e mescolate assieme le due soluzioni, non si ottenne alcun prodotto solido; per concentrazione e successivo raffreddamento si ottennero sostanze che alla titolazione coll'idrato sodico $^N/_{10}$ corrispondevano ad acido isoftalico; l'ultimo separato però dette questi risultati:

gr. 0,0417 di sostanza in presenza di fenolftaleina furono neutralizzati da cm³ 2.5 di idrato sodico $^N/_{10}$.

Calcolato per g. 0.0417 di $C^6H^4\langle^{COOH}_{COOH}$: cm³ 5,02

» » $C^6H^4\langle^{COOH}_{CONH . C^6H^4OCH^3}$: cm³ 1,53

» » $C^6H^4\langle^{COOH}_{COONH^3 . C^6H^4OCH^3}$: cm³ 2,88

La quantità trovata (cm³ 2.5) indicava che la sostanza ottenuta corrispondeva essenzialmente al sale acido. Esso si presentava in pagliuzze bianche lucenti, assai facilmente solubili in acqua, un po' meno in alcool. Riscaldato, oltre 200° imbruniva sempre più senza fondere.

Acido isoftalico e p-fenetidina.

Dopo aver sciolti separatamente in alcool g. 1.66 di acido e g. 1,37 di fenetidina (in quantità equimolecolari) e mescolate assieme le soluzioni, non deponendosi alcuna sostanza, fu concentrato il liquido, e successivamente si ottennero dei prodotti che titolati mostravano corrispondere ad acido isoftalico. Un ultimo separato dette però questi risultati:

g. 0,1266 di sostanza in presenza di fenolftaleina furono neutralizzati da cm^3 8,4 di idrato sodico $^N/_{10}$.

Calcolato per g. 0.1266 di $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$: cm^3 19,2

» » $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COOH\\CONH\,.\,C^6H^4OC^2H^5\end{matrix}\right.$: cm^3 4.44

» » $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COOH\\COONH^3\,.\,C^6H^4OC^2H^5\end{matrix}\right.$: cm^3 8,35

La sostanza corrispondeva quindi ad isoftalato acido di p-fenetidina' e si presentava in aghetti bianchicci riuniti in ciuffi, assai facilmenti solubili in alcool. meno nell'acqua. Col riscaldamento imbruniva, già poco sopra 100°, altrandosi completamente senza fondere.

Acido isoftalico e p-anisidina (senza solvente).

p-metossifenilisoftaldiammide : $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CONH\,.\,C^6H^4OCH^3\\CONH\,.\,C^6H^4OCH^3\end{matrix}\right.$

Quantità corrispondenti ad una molecola di acido isoftalico (g. 1,66) ed a 2 molecole di anisidina (g. 2,46) vennero polverizzati e quindi mescolati in un palloncino, nel quale mediante tappo munito di due tubi a squadra, si manteneva una corrente di anidride carbonica secca per evitare l'azione ossidante dell'aria ed eliminare il vapor d'acqua mano a mano che si formava nella reazione. Aumentando gradatamente la temperatura del bagno d'olio di vasellina in cui stava immerso il palloncino, si osservò che soltanto verso 215° la massa cominciava a diventar fluida. Si continuò a riscaldare per un'altr'ora sino alla temperatura di circa 280°, temperatura alla quale si liquefece interamente.

Dopo raffreddamento la massa, che si mostrava un po' colorata in rossiccio, fu ripresa più volte con alcool a ricadere, ottenendo per raffreddamento vari prodotti più o meno colorati, ma fondenti tutti a 268°. Le porzioni perfettamente bianche vennero poste a seccare nel vuoto per l'analisi.

Proprietà — La diammide si presenta in aghetti assai sottili, bianchi, ohe hanno reazione neatra, pochissimo solubili sia in aloool come in acido acetico, in cui si scioglie un po' soltanto ad ebollizione, ed insolubile nell'aoqua, nel benzolo e nel cloroformio.

Analisi — I. g. 0.1678 di sostanza hanno dato g. 0,4426 di CO^2 e g. 0,0883 di H^2O.

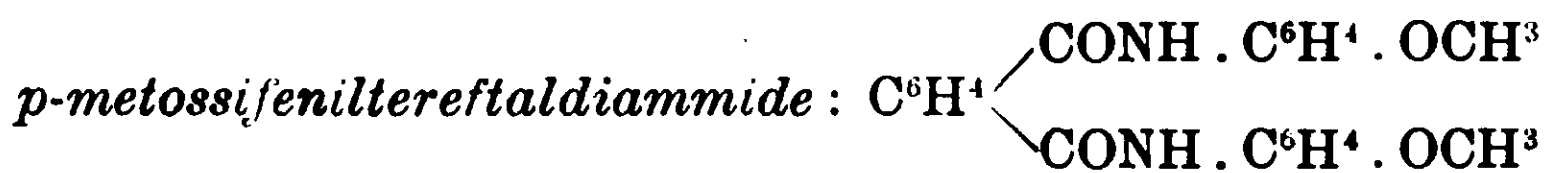
II. g. 0,2290 di sostanza trattati col metodo Kjeldahl hanno data tanta ammoniaca da corrispondere a cm^3 11.70 di idrato sodico $^N/_{10}$.

	Trovato $^0/_0$	Calcolato per $C^6H^4(CONHC^6H^4OCH^3)^2$
C	71,92	72,10
H	5,88	5.40
N	7,15	7,45

Acido tercftalico e p-amminofenolo (senza solvente).

I tentativi fatti per preparare una diammide per condensazione di due molecole di amminofenolo con una di acido operando nello stesse condizioni usate per la preparazione della metossifenildiammide isoftalica non ebbero successo, sia adoperando l'amminofenolo libero sia il cloridrato. Mantenendo la massa per un'ora intorno a 270°, essa non diventava ancora fluida e ripresa. dopo raffreddamento, con alcool a ricadere fornì dalla soluzione alcoolioa un separato avente reazione acida e che al saggio dell'azoto mostra di non contenerne; il filtrato si presentava talmente colorato da non dar a sperare di ottenerne sostanze in quantità bastevoli per tentarne la purificazione e lo studio.

Acido tereftalico e p-anisidina (senza solvente).

p-metossifeniltereftaldiammide : $C^6H^4 \langle {CONH . C^6H^4 . OCH^3 \atop CONH . C^6H^4 . OCH^3}$.

Si operò con una miscela di due molecole di anisidina per una di acido nelle stesse condizioni usate per la diammide isoftalica corrispondente; ma già a 150° lo sviluppo di vapor d'acqua era abbondante per cui la temperatura non fu ulteriormente elevata.

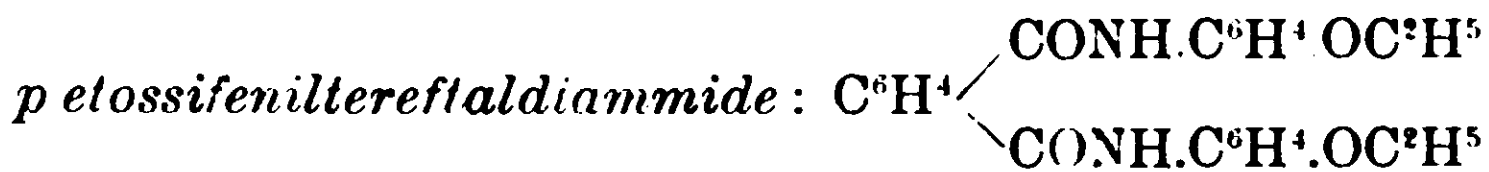
Dopo due ore di riscaldamento a tale grado. lo sviluppo di vapor d'acqua era cessato; si lasciò allora raffreddare e si riprese la massa con alcool a ricadere. Dalla soluzione per raffreddamento si separò la diammide in scagliette madreperlacee, fondenti da 246° a 248°; assai poco solubili nei più comuni solventi, come alcool, etere, cloroformio, benzolo, acetone, acido acetico, ed avente reazione neutra.

Analisi — I. g. 0,1670 di sostanza hanno dato g. 0.4272 di CO^2 e g. 0,0828 di H^2O.

II. g. 0,2217 di sostanza trattati col metodo Kjeldahl hanno dato tanta ammoniaca da corrispondere a cm³ 12,19 di idrato sodico $^N/_{10}$.

	Trovato °/₀	Calcolato per $C^{22}H^{22}N^4O^2$
C	69,68	70,21
H	5,75	5,34
N	7,69	7,45

Acido tereftalico e p-fenetidina (senza solvente).

p etossifeniltereftaldiammide : $C^6H^4\begin{cases} CONH.C^6H^4.OC^2H^5 \\ CONH.C^6H^4.OC^2H^5 \end{cases}$

Si operò in modo corrispondente al già descritto per la preparazione delle altre diammidi. In questo caso però fu necessario elevare la temperatura sino a 180° e mantenervela per due ore per giungere alla fine dello sviluppo di vapor d'acqua. Dopo raffreddamento la massa fu ripresa con alcool a ricadere. e dalla soluzione si ottenne la sostanza in aghetti grigiastri che sino a 300° imbrunivano senza fondere. Tale sostanza era pochissimo solubile negli ordinarii solventi.

La determinazione d'azoto dette i seguenti risultati:

g. 0.2543 di sostanza, trattati col metodo Kjeldahl, fornirono tanta ammoniaca da corrispondere a cm³ 9,13 di idrato sodico $^N/_{10}$.

Calcolato per $C^{23}H^{22}O^4N^2$: N °/₀ = 6,94 ; trovato : N °/₀ = 5,03.

La diammide mostrava con ciò di contenere acido tereftalico

ohe è egualmente assai poco solubile nei solventi ordinari, e quindi difficilmente allontanabile dalla diammide per cristallizzazione. Un tentativo di purificarla trattandola con soluzione acquosa alcalina per allontanare l'acido non ebbe alcun successo per l'alterabilità della diammide.

Direttore responsabile Prof. **Emanuele Paternò**

Tipografia Italia — Via Ripetta, 39.

Sul potere assorbente per l'aria di alcune varietà di carboni vegetali.

Nota di A PIUTTI e G. MAGLI.

La proprietà che hanno i corpi porosi di assorbire e condensare gas e vapori è talmente sviluppata nel carbone di legno [1], che il suo impiego, come deodorante ed essiccante, è non solo diventato da molto tempo universale, ma da alcuni anni, su proposta del Dewar, gli sperimentatori se ne valgono per produrre il vuoto catodico [2].

Noi non entreremo nella quistione se questa proprietà assorbente del carbone sia dovuta alla sua porosità o se piuttosto dipenda da una proprietà specifica elementare. non essendo il problema di acile soluzione, nè avendo il proposito di fare dei tentativi per risolverlo. Abbiamo semplicemente voluto utilizzare questa proprietà assorbente del carbone per raccogliere campioni di gas dove cogli usuali apparecchi non è possibile. o è troppo incomodo il farlo; e non avendo trovato nella letteratura dati nè comparabili, nè abbastanza precisi sul coefficiente di *assorbimento* e di *degasamento* delle più comuni varietà di carbone, abbiamo dovuto intraprendere uno studio sistematico su di essi, onde vedere quali specie presentassero tale proprietà in massimo grado, ed in quali condizioni questo si potesse raggiungere.

Non tutti i carboni presentano lo stesso potere assorbente. Dà molto tempo si sapeva che i più densi, esclusi però quelli compatti, come il coke, la grafite ed il carbone metallico, assorbono una maggiore quantità di gas [3], ma le specie sin quì studiate non

[1] Il lavoro, in proposito, più antico che troviamo nella letteratura è di Fontana, Memorie di Mat. e Fis. della Soc. Ital. I, p. 679 [1777].

[2] Comp. Rend., t. CXXXIX, p. 261 [1904].

[3] Le prime ricerche di tal genere furono eseguite dal di Saussure, Gib. Ann. 47, p. 113 [1814], in seguito a queste il Doebereiner trovò la spugna di platino, e si ebbero tutti gli studî sull'affinità capillare e sull'azione dei corpi che agiscono per presenza nelle combinazioni chimiche. Vennero poi le ricerche dell'Hunter, Phil. Mag. (4) 25, p. 364 [1863] e Journ. of the chem. soc. 3, p. 285 [1865]; 5, p. 160 [1867]; 6, p. 186 [1868]; 8, p. 73]1870]; 9, p. 76 [1871]; 10, p. 649 [1872], quelle del Chappuis, Wied. Ann. 8, p 1 e p. 667 [1879] e 161 [1881], e di altri. Per avere la intera letteratura intorno

furono molte; ed i diversi sperimentatori non le cimentarono neppure tutti nella stessa maniera.

Siccome la temperatura, come per il primo osservò il Kayser [1], ha una enorme influenza sul fenomeno dell' assorbimento, poichè questo è tanto maggiore quanto essa è più bassa, come già fecero il Dewar [2], il Baerwald [3] ed il Moureau, noi ci siamo serviti di bagni d'aria liquida onde mantenere i carboni alla più bassa temperatura, praticamente per ora raggiungibile.

Preparazione dei carboni.

Le nostre ricerche ebbero per oggetto due distinte categorie di carboni: una proveniente dai pericarpi sclerosi delle seguenti specie:

Cocco (Cocus nucifera)
Albicocco (Prunus Armeniaca)
Ciliegio (Prunus Cerasus)
Carrubo (Ceratonia Siliqua)

l'altra dal legno dei tronchi e rami di:

Fillirea (Phillyrea media)
Grevillea (Grevillea robusta)
Bosso (Buxus sempervirens)
Kaki (Diospyros Kaki)
Castagno (Castanea vesca)
Pioppo (Populus nigra)
Prugno (Prunus virginiana)
Robinia (Robinia pseudo-Acacia)
Abete (Abies alba)
Noce (Juglans regia)
Pino (Pinus rigida)

agli studi sui fenomeni di condensamento dei gas sulla superficie dei corpi solidi richiamiamo il lavoro di Müllfarth, Ueber Adsorption von Gasen an Glaspulver, Ann. d. Phys. 3. p. 328 [1900]. Dopo la prima pubblicazione di questo lavoro (R. Acc. Scien. Fis. e Mat. di Napoli, luglio 1907) abbiamo appreso dal Chemisches Zentralblatt 3 p. [1907] di un lavoro di Ida F. Homfray: Die Absorption von Gasen durch Holzkohle, Chem. News. XCVI, 93 (23 agosto 1907) che non abbiamo, per mancanza di tale giornale, potuto consultare.

[1] Wied. Ann. 12, p. 526 [1881] e 14, p. 453 [1881].
Verhandl. d. physikal. Gesellsch. zu Berlin, 4, p. 29 [1885].
[2] Comp. Rend. t. CXXXIX, p. 261 [1904].
[3] Ann. d. Phys. 6, p. 81 [1907].

La carbonizzazione venne effettuata in capsule di ferro scaldate con grossi becchi Bunsen. I pezzettini di legno si ricoprivano con un denso strato di sabbia nella quale erano praticate delle aperture per la sfuggita dei prodotti della combustione. Il carbone veniva lavato ripetutamente ed a caldo con acqua distillata, quindi seccato nella stufa ad aria. Si abbandonò il trattamento del carbone con acidi minerali o con acqua regia, che si seguiva da principio, poichè con ciò si allungavano notevolmente le operazioni, mentre il coefficiente di *degasamento* del carbone restava sensibilmente lo stesso.

Densità dei carboni.

Prima di passare alle ricerche sull'assorbimento e sul degasamento dei carboni innanzi menzionati, abbiamo voluto determinare la loro densità per studiare l'influenza che questa aveva nel fenomeno. Però, anzicchè la densità, come s'intende comunemente, noi abbiamo determinato un rapporto fra il peso ed il volume dei pezzetti di carbone, come erano effettivamente adoperati nelle ricerche di assorbimento, senza polverizzarli o ridurli in forme diverse da quelle colle quali si era stabilito di cimentarli. Abbiamo perciò determinato la densità di ciascuna varietà operando come segue: Il carbone, ridotto in pezzetti uniformi, veniva immerso nell'acqua distillata e mantenuto in questa alla temperatura dell'ebollizione sino a che dalla sua superficie non si sviluppavano più bollicine gassose e tutto era precipitato nel fondo del recipiente. A questo punto lo si lasciava raffreddare senza toglierlo dall'acqua e se ne determinava la deusità col metodo del picnometro.

I risultati delle determinazioni eseguite si sono riuniti nella seguente tabella:

Carbone di	Volume di 1 gr.	Densità
Ciliegio (noccioli)	0.6100	1,6393
Carrubo (semi)	0,6145	1,6274
Fillirea (rami).	0,6680	1.4970
Cocco (legno della noce)	0,6898	1,4497
Grevillea (rami)	0,6951	1,4383
Bosso (tronco).	0,7046	1,4192
Albicocco (noccioli).	0,7146	1,3994
Kaki (rami).	0,7466	1,3398
Noce (tronco)	0,7615	1,3132
Pino (tronco)	0,7626	1,3114
Castagno (tronco)	0,7690	1.3000
Pioppo (tronco)	0.7733	1.2802
Prugno (rami).	0.8091	1.2359
Robinia (rami).	0,8108	1.2218
Abete (tronco).	0 8403	1,1901
Bosso (rametti)	0,8512	1,1748

Disposizione degli apparecchi.

Poichè a noi bastava di apprezzare la quantità di gas che le diverse varietà di carboni sviluppavano, dopo l'assorbimento, non abbiamo creduto di tener conto, in queste ricerche, delle disposizioni date da altri sperimentatori ai loro apparecchi (¹). Riferendoci principalmente allo scopo pratico che volevamo raggiungere, abbiamo rinchiuso il carbone in tubi di vetro, chiusi da un lato, cilindrici, a pareti molto resistenti, e della lunghezza di cm. 22 con un diametro di cm. 2,5. L'apertura di tali cilindri era ben chiusa con tappi di gomma, attraversati da due tubi piegati a squadra, e muniti di rubinetti a perfetta tenuta.

(¹) V. Jamin e Bertraud, Comp. Rend. t. XXX[illegible] p. 994 [1853] e Baerwald, Ann. d. Phys. 3, p. 84 [1907].

Di questi tubi il più lungo giungeva fino al fondo del cilindro e serviva a condurre l'aria nel carbone, l'altro, oltrepassante di poco l'altro foro del tappo, serviva per lo svolgimento dell'aria, la quale, prima di essere assorbita dal carbone, si faceva gorgogliare nell'acido solforico e quindi passare attraverso un tubo contente potassa fusa. Questa precauzione era necessaria per trattenere il vapore d'acqua e l'anidride carbonica contenuti nell'aria stessa, i quali, avendo una temperatura di solidificazione superiore a quella dell'aria liquida, avrebbero formato sulla superficie del carbone uno strato solido, tale da sospenderne le proprietà assorbenti. L'essiccatore con acido solforico serviva inoltre, col suo gorgogliamento, ad indicarci come avveniva l'assorbimento. Il tubo di svolgimento poi comunicava con un cilindro graduato ripieno di una soluzione satura di cloruro di sodio e capovolto su d'una vasca contenente pure la stessa soluzione. Un disco di carbone di amianto cingeva la parte superiore del cilindro onde proteggerla dalle oscillazioni troppo grandi di temperatura.

Modo di operare.

Il oarbone, in quantità non maggiore di 5 gr., ridotto in pezzetti uniformi di circa om. 0,25 di lato,. veniva nuovamente calcinato ed introdotto ancora caldo nel tubo di assorbimento, nel quale, quando era freddo, si pesava. Tubo e carbone venivano in seguito scaldati con una fiamma Bunsen, mentre con una buona pompa si faceva internamente il vuoto e lo si manteneva sino a che di nuovo tutto era freddo. A questo punto si univano i tubi a squadra tanto cogli apparecchi purificatori dell'aria, quanto col cilindro graduato destinato a misurare quella assorbita, tenendo chiusi i rubinetti di comunicazione. Si apriva poscia quello per cui doveva entrare l'aria e s'immergeva il tubo in un bagno di circa $^1/_2$ litro di aria liquida, avvolgendo l'apertura del cilindro in cui questa era contenuta, con *spelaja* di seta [1], la quale, essendo un ottimo coibente, manteneva tutto il sistema alla temperatura di ebollizione dell'aria liquida senza grande disperdimento di questa.

[1] Questo cascame dell'industria dei bozzoli si può avere facilmente dai mezzadri veneti, i quali, per le esigenze del commercio, la tolgono con speciali apparecchi al bozzolo prima di consegnare il prodotto all'acquirente.

Benchè occorrano molte ore, e per certi gas perfino dei giorni, perchè l'assorbimento sia completo, nelle nostre ricerche abbiamo limitato il tempo durante il quale esso si effettuava, a 15 minuti, perchè, date le piccole dimensioni dei nostri apparecchi, e la piccola quantità di carbone in essi contenuta, la temperatura dell'aria liquida veniva da questi subito raggiunta. Inoltre, come è risaputo, protraendosi il contatto di una miscela di gas col carbone, questo alla fine non li assorbe più nelle proporzioni colle quali si trovano nella miscela, ed a noi premeva di non variarla in alcuna guisa. Cessato l'assorbimento, si apriva il rubinetto di efflusso, si chiudeva quello di assorbimento e si toglieva il bagno di aria liquida; ciò che doveva esser fatto nel minor tempo possibile, poichè se l'assorbimento non era completo, la soluzione di cloruro di sodio si sarebbe precipitata nel tubo contenente il carbone.

Appena tolto il bagno di aria liquida, si osservava uno sviluppo abbondantissimo di aria, che man mano s'indeboliva per arrestarsi quando era raggiunta la temperetura dell'ambiente. A questo punto il tubo contenente il carbone veniva immerso in una stufa cilindrica a doppia parete in modo da portare gradualmente la temperatura sino a 550°, misurati con un termometro pieno di azoto.

Operando sempre nello stesso modo per tutte le varietà di carbone e facendo per ognuna tre determinazioni con tre campioni diversi, prelevati da tutta la massa, abbiamo ottenuto, come medie, i valori che nella tavola seguente abbiamo ordinati a partire dal maggior rendimento per ogni cm^3 di carbone:

Carbone di	Volume di 1 gr. di carbone	Quantità di gas sviluppato per cm^3 di carbone da — 190° a + 550°
Ciliegio (noccioli)	0,6100	cm^3 280,1
Cocco (legno della noce). .	0,6898	251.8
Fillirea (rami).	0.6680	222,4
Grevillea (rami)	0,6951	212.7
Abete (tronco)	0.8403	199.5
Castagno (tronco)	0,7690	186.3
Bosso (tronco).	0,7046	138,5
Kaki (rami).	0,7464	134,5
Pioppo (tronco)	0,7733	134,1
Prugno (rami).	0.8091	133
Carrubo (semi)	0,6145	131.5
Albicocco (noccioli). . . .	0,7146	129,5
Noce (tronco)	0,7615	118.6
Pino (tronco)	0.7626	111,1
Robinia (rami).	0,8184	99.9
Bosso (rametti)	0,8512	92.4

Da questa tabella si vede che meglio del cocco, sin qui ritenuto il più adatto per l'assorbimento dei gas a bassa temperatura, serve il carbone dei noccioli di ciliegio, che si possono avere ancora più facilmente. Oltre la compattezza sembra avere influenza sul fenomeno una particolare struttura del carbone stesso che ci proponiamo di determinare mediante l'osservazione di tagli microscopici.

Trattamento dei carboni col cloro.

Poichè nelle calcinazioni eseguite sulle diverse specie di carboni non eravamo sicuri di avere espulso dai pori tutti i gas sviluppati nella carbonizzazione, specie l'idrogeno, e poichè qnanto più liberi sono i pori del carbone, tanto maggiore si poteva prevedere il potere assorbente per i gas, noi abbiamo sottoposto le

tre varietà che diedero un maggiore sviluppo, quali il carbone di *ciliegio*, di *cocco* e di *fillirea*, ad una calcinazione in corrente di cloro.

L'operazione venne fatta in una canna di vetro di Boemia chiusa da tappi di pietra pomice ingessata e contenenti il carbone ridotto nei soliti pezzetti. Il riscaldamento avveniva con un abituale fornello da combustione.

Da una bombola contenente il cloro questo, con speciali precauzioni, veniva condotto allo stato gassoso sul carbone e poi immesso in recipienti contenenti sostanze destinate ad assorbirne l'eccesso. Quando il cloro aveva scacciato tutta l'aria, la canna di vetro di Boemia veniva riscaldata ed il carbone portato al rosso e mantenuto per un'ora nella corrente di cloro; lo si faceva poi raffreddare nella corrente stessa.

Operando su questi tre campioni, dei quali furono anche ricercate le densità, si ebbero i seguenti risultati:

Carbone di	Volume di 1 gr.	Sviluppo per cm^3 da -190° a $+550^\circ$
Cocco (corteccia della noce)	0.6229	cm^3 334,2
Ciliegio (noccioli)	0,6751	312,7
Fillirea (rami).	0,6521	260,0

CONCLUSIONI.

Dalle ricerche che abbiamo istituite possiamo dunque concludere quanto segue:

1° Fra i carboni esaminati quelli che presentano il maggior coefficiente di assorbimento e di degasamento sono quelli ottenuti dai pericarpii sclerosi del ciliegio e del cocco.

2° Il coefficiente di assorbimento e di degasamento crescono dopo il trattamento di questi carboni con cloro gassoso.

3° Fatta eccezione del carbone proveniente dai semi del Carrubo, i cui tegumenti non posseggono una struttura abbastanza porosa, il potere assorbente dei carboni è proporzionale alla loro densità, intesa nel senso che noi abbiamo ad essa data.

Per applicare ora la proprietà assorbente dei carboni esaminati al prelevamento di gas sviluppantisi in speciali condizioni telluriche, abbiamo fatto costruire dei tubi di acciajo resistenti a pressioni superiori a 100 Atm. suscettibili di essere mantenuti nell'aria liquida e contenenti la opportuna varietà di carbone. Di questi apparecchi e dei risultati con essi ottenuti riferiremo in seguito.

La velocità di addizione del bromo agli acidi itaconico, citraconico e mesaconico.

Nota I di A. PIUTTI e G. CALCAGNI.

Nello studio dei derivati di alcuni acidi etilenici coi p-ammidofenoli [1], dei quali uno di noi ed alcuni suoi allievi si occupano già da tempo in questo laboratorio, si riscontrano esempi di sostanze che, pur avendo la stessa composizione centesimale ed una colorazione diversa (bianca a gialla), non presentano i caratteri della *enantiotropia* o *cromotropia*, che dir si voglia.

Per indagare più profondamente la natura di questi composti e per determinare in base al loro comportamento chimico se sono derivati dell'acido impiegato nella reazione, oppure se in questa avviene una trasformazione isomerica, o se, pure restando integra la struttura dell'acido, i gruppi sostituenti si erano addizionati ad un solo o a tutti e due gli atomi di carbonio (forma asimmetrica e simmetrica), abbiamo voluto intraprendere sopra di essi lo studio della velocità di addizione di alcune sostanze con le quali, data la loro natura etilenica, reagiscono facilmente, come p. es. gli alogeni, l'idrogeno, l'HCN ecc.

Già sino dal 1897 Nef [2] espose l'idea che la capacità di addizione dei composti non saturi dipende non soltanto dagli addendi, ma anche dalla natura chimica e dalle masse degli elementi e dei radicali che sono collegati al carbonio.

Successivamente Bauer [3], mediante rimarchevoli esperienze, stabilì che « la capacità di un corpo etilenico di addizionare bromo

(1) Rend. R. Accad. Lincei, vol. XVII, I sem., p. 635.
(2) Ann. d. Ch. 298, 208
(3) Ber. XXXVII, 3317 (1904); XL, 918 (1907).

diminuisce quando nei due atomi di carbonio ha luogo un accumulo di gruppi negativi, come p. es. COOH, COOR. C_6H_5, oppure atomi di bromo, CN. eco. e che in certi casi i resti alchilici, uniti al suddetto gruppo si comportano in modo somigliante.

Ma volendo, per i detti confronti o raggruppamenti dei composti da noi ottenuti, paragonare le loro curve di reaziono non solamente fra loro, ma anche con quelle degli acidi da cui derivano, abbiamo trovato che, eccezion fatta degli acidi fumarico e maleico, per i quali esistono le classiche ricerche di van't Hoff (1), perciò che riguarda il comportamento del bromo coi loro omologhi (itaconico, citraconico, mesaconico, pirocinconico, cincomeronioo) non vi sono ricerche quantitative, epperò dovemmo intraprendere uno studio particolareggiato.

Per quanto riguarda i tre primi acidi, diamo conto nel presente lavoro-

Le curve di velocità, con cui il bromo è addizionato da questi acidi etilenici, vennero rappresentate riportando in un diagramma i valori della costante di velocità sull'asse delle ordinate, quelli dei tempi sull'asse delle ascisse.

Da questi diagrammi risulta che la velooità è rapidissima per tutti e tre gli acidi e ohe si compie quasi nello stesso tempo per gli acidi citraconico e itaconico (derivati maleinici) (il primo impiega 910", il secondo 967" a completare la reazione) mentre pel mesaconico che ha la forma fumaroide è più lenta (ne impiega 2715").

Qaesto risultato età in relazione col fatto già osservato prima dal Bauer ed ora da G. Abati (2) in un lavoro, che eseguì in questo laboratorio, sulle velocità di addizione dal bromo alle anidridi tetraidroftaliche, che le forme *cis* addizionano molto più rapidamente il bromo che le forme *trans*.

Inoltro la costante subisce nei due primi acidi, cioè nel citraconico ed itaconico, fortissime variazioni. Dopo aver oscillato intorno ad un certo valore per due o tre determinazioni successive, incomincia a orescere sempre più rapidamente sino alla fine della reazione. Variazioni meno forti subisce la costante nell'acido me-

(1) Van't Hoff. Etudes de dynamique chimique.

(2) Rend. R. Acc. scienze fis. e mat. di Napoli, fascicolo 8°-12°. Agosto-Dicembre 1908

saconico, che ha quasi sempre lo stesso valore e solo in ultimo presenta un leggero aumento.

PARTE SPERIMENTALE

In queste esperienze abbiamo adoperata come solvente l'acqua, perchè i tre acidi sono quasi insolubili nel cloroformio e nel tetracloruro di carbonio.

Tanto del bromo, purificato con ripetute congelazioni, come degli acidi cristallizzati più volte dall'acqua, vennero preparate soluzioni $N/_{100}$, di cui cm^3 100 di ciascuna erano mantenute a 25° in un termostato le cui variazioni non superavano $^1/_{10}$ di grado. Dopo un certo tempo la soluzione di ogni acido veniva mescolata intimamente con la soluzione di bromo in palloncini da circa 250 cm^3, verniciati esternamente in nero per escludere l'azione della luce. Dai miscugli così ottenuti venivano prelevati successivamente 10 cm^3, i quali, dopo essere stati ben mescolati con 1 cm^3 di soluzione di KJ al 5 %, venivano sottoposti alla titolazione con iposolfito $N/_{200}$. Per avere risultati esatti e concordanti bisogna seguire esattamente le seguenti norme:

I La soluzione di amido, adoperata come indicatore, deve essere preparata e conservata secondo le minute indicazioni date dal Treadwel ([1]).

II. La soluzione d'iposolfito deve conservarsi in recipiente di vetro di Jena perfettamente chiuso ed al riparo dal CO_2 dell'aria. In queste condizioni dopo tre mesi essa variò solamente di $^1/_{10}$ di cm^3 della quantità richiesta per decomporre 10 cm^3 di $K_2Cr_2O_7$ $N/_{200}$.

III. La soluzione di bromo deve essere titolata ogni volta, pochi minuti prima di aggiungerla alla soluzione dell'acido, poichè, com'è noto, subisce continue variazioni. Nel caso presente, avvenendo l'addizione del bromo agli acidi etilenici con grande velocità, non si è creduto di tenerne conto.

IV. Nelle successine titolazioni del prodotto della reazione, la concentrazione del KJ deve essere mantenuta sempre la stessa, poichè ha molta influenza sulla sensibilità della titolazione.

In ciascun saggio il tempo era misurato dal momento in cui

([1]) Vedi Treadwell, *Trattato di chim. anal. quant.*, pag. 516.

la prima goccia del miscuglio cadeva nella soluzione di KJ, cioè quando incominciava a cessare l'azione del bromo sull'acido impiegato.

La costante di velocità K venne calcolata secondo l'equazione della reazione bimolecolare:

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)^2$$

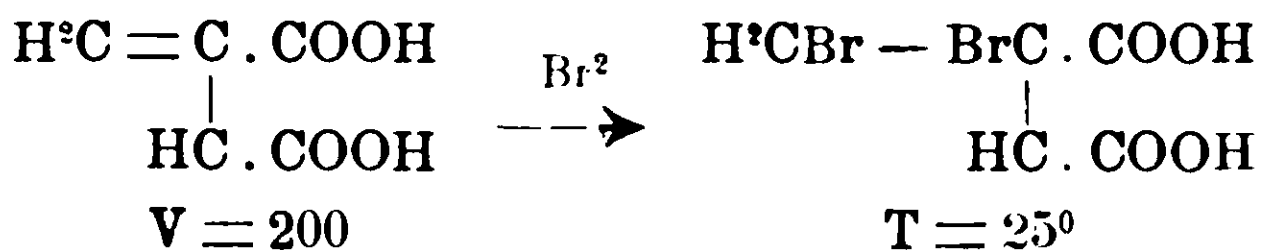
che integrata e risoluta per K dà:

$$K = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$$

in cui a indica le quantità primitiva delle sostanze reagenti. t il tempo ed x la quantità trasformata.

I risultati sono riportati nelle seguenti tabelle e rispettivi diagrammi:

TABELLA I.

Addizione di bromo all'acido itaconico (p. f. 161°)

$$\begin{matrix} H^2C = C.COOH \\ | \\ HC.COOH \end{matrix} \xrightarrow{Br^2} \begin{matrix} H^2CBr - BrC.COOH \\ | \\ HC.COOH \end{matrix}$$

V = 200 T = 25°

Numero	Tempo in secondi	Per 10 cc. di miscuglio furono adoperati di iposolfito cc.	$K = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
1	55"	2,07	0,6965 × 10⁻²
2	125	1,13	0,6280 »
3	209	0,68	0,6558 »
4	318	0,41	0,7356 »
5	440	0,24	0,9242 »
6	589	0,17	0,9952 »
7	708	0,10	1,398 »
8	811	0,05	2,454 »
9	967	0	

TABELLA II.

Addizione di bromo all'acido citraconico (p. f. 80°)

$$\begin{array}{c} H^3C - C.COOH \\ \| \\ HC.COOH \end{array} \xrightarrow{Br^2} \begin{array}{c} H^3C.CBr.COOH \\ | \\ H.CBr.COOH \end{array}$$

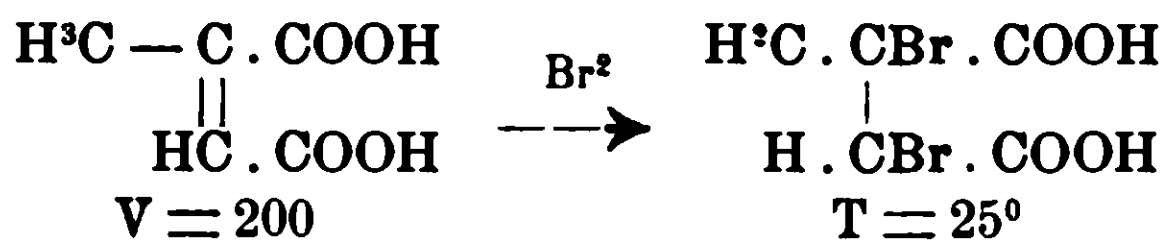
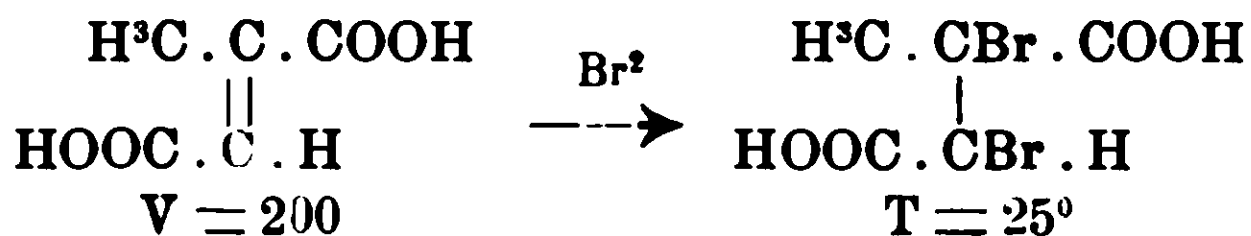
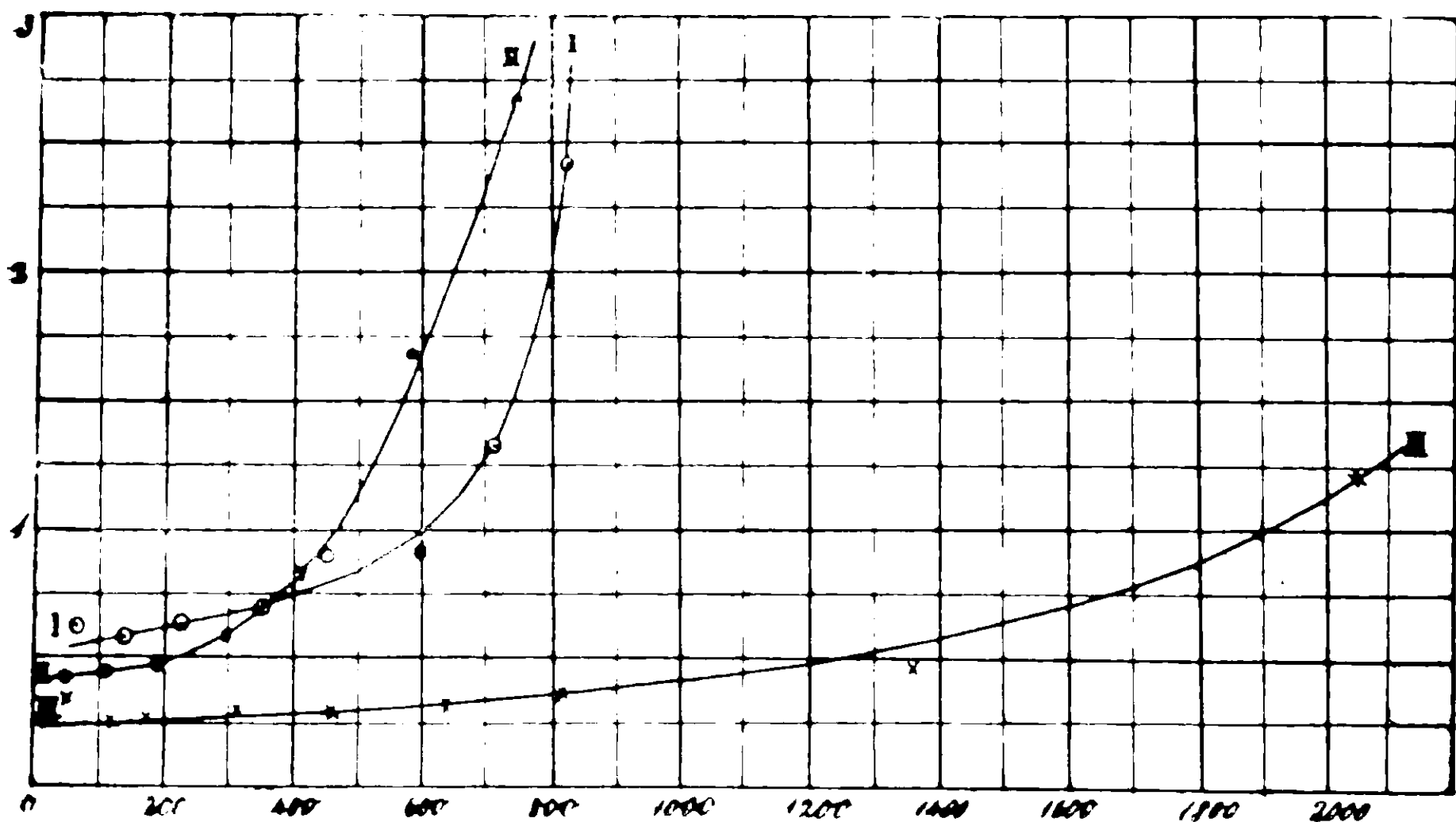
V = 200 T = 25°

Numero	Tempo in secondi	Per 10 cc. di miscuglio furono adoperati di iposolfito cc.	$K = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
1	45"	3,31	0,4491 × 10^{-2}
2	122	1,55	0,4469 »
3	193	0,97	0,4823 »
4	303	0,51	0,6141 »
5	429	0,27	0,8400 »
6	591	0,10	1,675 »
7	743	0,05	2,678 »
8	910	0	

TABELLA III.

Addizione di bromo all'acido mesaconico (p. f. 202°)

$$\begin{array}{c} H^3C.C.COOH \\ \| \\ HOOC.C.H \end{array} \xrightarrow{Br^2} \begin{array}{c} H^3C.CBr.COOH \\ | \\ HOOC.CBr.H \end{array}$$

V = 200 T = 25°

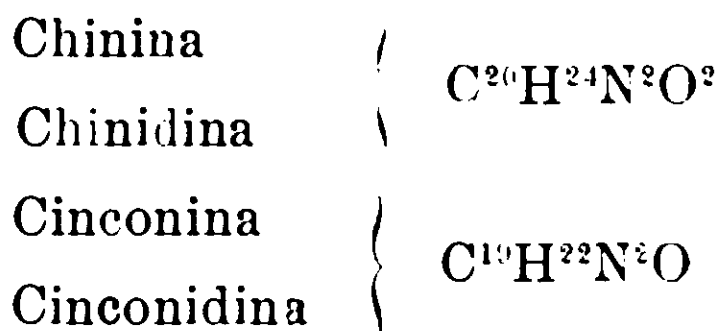
Numero	Tempo in secondi	Per 10 cc. di miscuglio furono adoperati di iposolfito cc.	$K = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
1	51"	3,51	0,3625 × 10^{-2}
2	108	2,53	0,2734 »
3	195	1,56	0,2774 »
4	307	1,04	0,2806 »
5	453	0,74	0,2762 »
6	643	0,49	0,3018 »
7	816	0,34	0,3482 »
8	1101	0,24	0,3694 »
9	1355	0,15	0,4846 »
10	2045	0,05	0,9731 »
11	2715	0	

I. Acido Itaconico.
II. Acido Citraconico.
III. Acido Mesaconico.

Daremo in seguito i risultati ottenuti cogli acidi pirocinconico e cincomeronico.

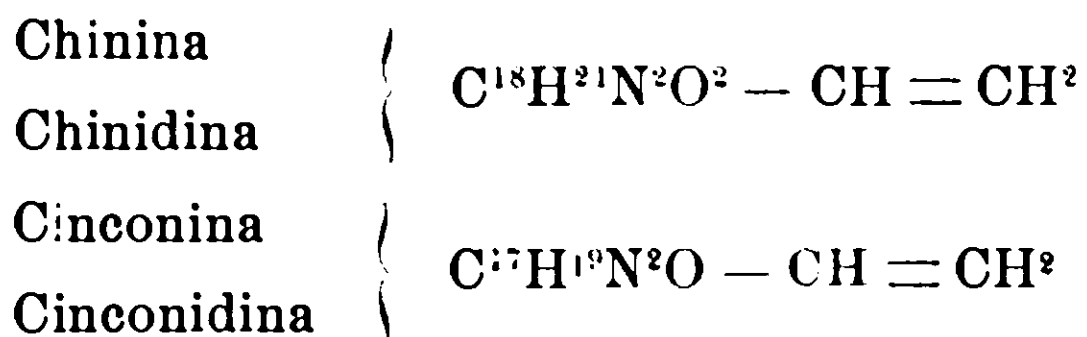
Azione del bromofenilmagnesio sullo stirolo.

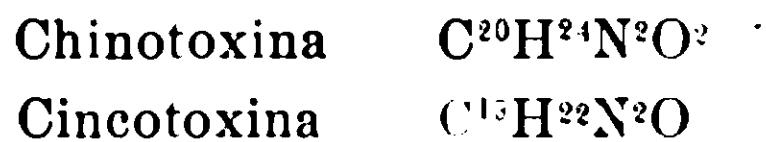
Nota di EZIO COMANDUCCI.

Nelle due coppie isomere degli alcaloidi delle chine:

Chinina / Chinidina	$C^{20}H^{24}N^2O^2$
Cinconina / Cinconidina	$C^{19}H^{22}N^2O$

venne dimostrato in vari modi la presenza di un *gruppo vinile* [1], che possiamo così indicare:

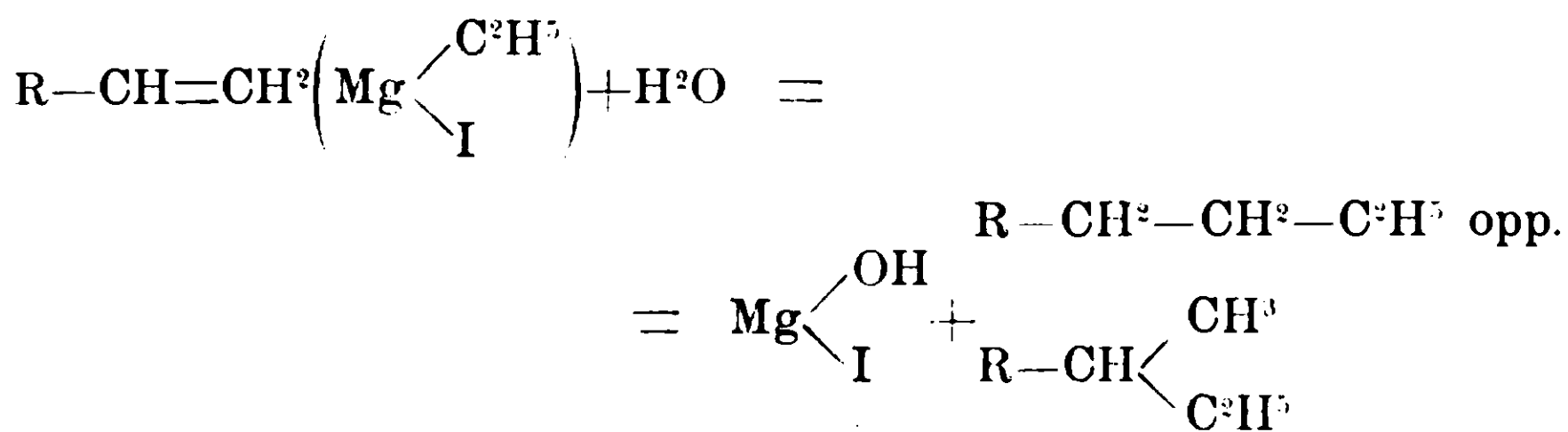
[1] Laurent, A. *69*, 11 (1849); *72*, 305 (1849).
Skraup, A. *201*, 291 (1880); *197*, 374 (1879), B. *28*, 12 (1895); M. *12*, 431, 667 (1891); *16*, 159 (1895).
Comstock e Koenigs, B. *17*, 1995 (1884); *19*, 2853 (1886); *20*, 2510 (1887); *25*, 1539 (1892).
Christensen, J. pr. Ch. (N. J.) *63*, 330 (1900); *68*, 430 (1903); *69*, 193 (1904).
Lippmann e Fleissner, M. *12*, 327, 661 (1891).
Caventou e Willm, A. suppl. *7*, 247 (1870).

Chinina Chinidina	$C^{18}H^{21}N^2O^2 - CH = CH^2$
Cinconina Cinconidina	$C^{17}H^{19}N^2O - CH = CH^2$

Per azione prolungata dell' acido acetico diluito ogni coppia produce un isomero che ha spiccata azione tossica, cioè la

Chinotoxina	$C^{20}H^{24}N^2O^2$
Cincotoxina	$C^{19}H^{22}N^2O$

senza che il *gruppo vinile* subisca un'alterazione.

In una nota preliminare [1] sull'azione del reattivo di Grignard sulla cincotoxina feci notare che questo gruppo vinile sembrava addizionarsi con il reattivo e che il prodotto risultante si scomponesse con l'acqua secondo l'equazione:

$$R-CH=CH^2\left(Mg\begin{matrix}C^2H^5\\I\end{matrix}\right)+H^2O =$$

$$= Mg\begin{matrix}OH\\I\end{matrix} + \begin{matrix}R-CH^2-CH^2-C^2H^5 \text{ opp.}\\ R-CH\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\end{matrix}$$

Non avendo potuto controllare questa interpretazione per la grande difficoltà di purificare il prodotto ottenuto, feci agire il bromofenil- e l'α-bromonaftilmagnesio sulla cincotoxina, nella speranza di ottenere composti più trattabili.

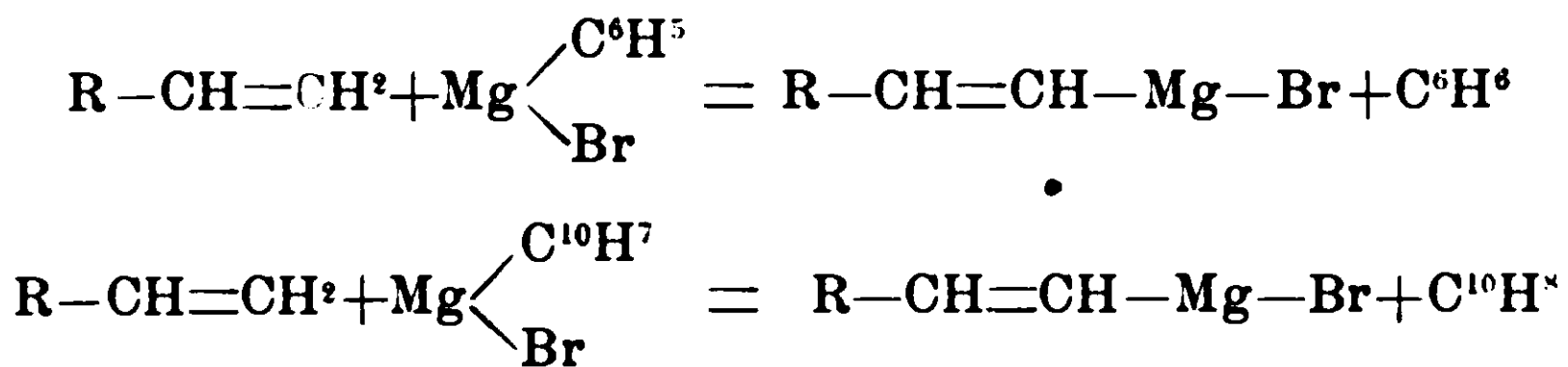
Comunicherò più tardi i risultati ottenuti in queste reazioni, nelle quali ebbi prodotti incristallizzabili, ma notai un fatto importante che mi era sfuggito la prima volta. Quando si fa agire la cincotoxina sopra i composti alogenoorganomagnesiaci avanti citati, sciolti entrambi in etere anidro, e terminata la reazione si distilla l' etere; assieme a questo — nel caso della reazione fra quattro molecole di bromofenilmagnesio ed una di cincotoxina — distilla del benzolo in quantità corrispondente a circa una molecola di bromofenilmagnesio; mentre nella reazione fra quattro molecole di α-bromonaftilmagnesio sopra una di cincotoxina si forma,

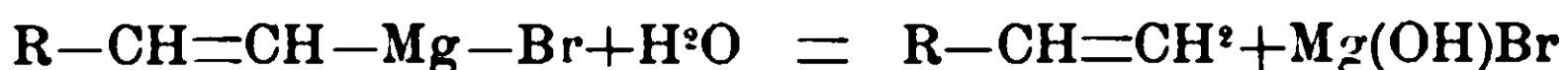
[1] Comanducci E., Boll. Chim. Farm., Milano, Fasc. 20 ottobre 1907.

nella proporzione di una molecola di reattivo, della naftalina che si separa filtrando fuori del contatto dell' umidità, lavando con etere anidro e distillando l'etere a b. m.

La produzione del benzolo e della naftalina nelle reazioni suddette, si spiega ammettendo che il *gruppo vinile* dei quattro alcaloidi delle chine più avanti citati, il quale si mantiene nelle rispettive toxine, reagisca con il bromofenil- ed il bromonaftilmagnesio in modo simile a quello coll'acetilene ([1]), cioè secondo l'equazione:

$$R-CH=CH^2+Mg\langle{}^{C^6H^5}_{Br} = R-CH=CH-Mg-Br+C^6H^6$$

$$R-CH=CH^2+Mg\langle{}^{C^{10}H^7}_{Br} = R-CH=CH-Mg-Br+C^{10}H^8$$

Per cui, nella scomposizione con acidi diluiti del prodotto di reazione fra i reattivi suddetti e la cincotoxina, si riforma il gruppo vinile nel seguente modo:

$$R-CH=CH-Mg-Br+H^2O = R-CH=CH^2+Mg(OH)Br$$

Allo scopo di vedere se in un composto più semplice, tale reazione si confermava, ho fatto reagire il bromofenilmagnesio sul feniletilene o stirolo, ed ho trovato che la reazione avviene perfettamente come per la cincotoxina.

L'esperienza fu fatta nel seguente modo.

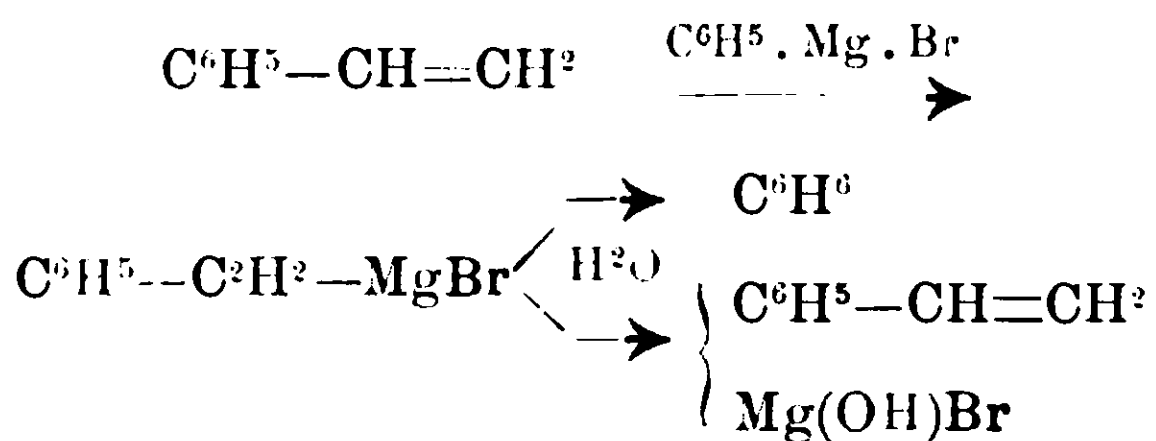
In un palloncino a lungo collo ben secco congiunto con un refrigerante a ricadere terminato con tubo a cloruro di calcio, furono fatti reagire gr. 7.55 di bromobenzolo seccato con cloruro di calcio fuso. gr. 1.17 di magnesio in truocioli attivato secondo Grignard (della Ditta Kahlbaum) e seccato su acido solforico nel vuoto e 50 cc. di etere anidro, preparato distillando prima su calce viva, indi su solfato di rame anidro e poi sul sodio. La reazione dapprima lenta, dopo pochi secondi diventò assai energica, per cui si dovè raffreddare e terminata si ebbe un liquido incoloro che fu filtrato attraverso ovatta per mezzo di un separatore congiunto

([1]) Iotsitch, Bull. Soc. chim. de Paris, *28*, 922 (1902); *29*, 208-210 (1903); B. Oddo, Gazz. chim. ital., II, 34; II, 429 (1906).

all'apertura con un tubo a cloruro di calcio, e la soluzione eterea del reattivo bromofenilmagnesio così preparato, assieme all'etere servito per lavare gli apparecchi adoperati, fu raccolto in un palloncino codato ben secco munito di un tubo a cloruro di calcio fuso. Su questo reattivo furono versati, a goccia a goccia agitando, gr. 5 di stirolo sciolti in etere assoluto. La reazione fra il reattivo e lo stirolo si manifesta con leggero sviluppo di calore e lievissima colorazione in giallo del liquido etereo. Cessato di versare lo stirolo si distillò frazionatamente a b. m. e si ebbe prima l'etere e poi il benzolo in quantità circa corrispondente al bromobenzolo impiegato. Scomposto il prodotto residuale con acido acetico diluito e ghiaccio e distillato a bagno di sabbia il liquido, esso fornì quasi tutto lo stirolo impiegato e rimase un piccolo residuo pastoso identificato per stirolo polimerizzato o metastirolo giacchè sciolto in benzolo precipita con alcole sotto forma di olio denso che dibattuto più volte con acqua calda e poi seccato su $CaCl^2$ diviene polverizzabile e la polvere gialletta si rammollisce verso 70° e fonde verso 100°.

La reazione tra il bromofenilmagnesio e lo stirolo avviene dunque nel modo previsto, cioè:

$$C^6H^5-CH=CH^2 \xrightarrow{C^6H^5.Mg.Br}$$

$$C^6H^5-C^2H^4-MgBr \begin{cases} \longrightarrow C^6H^6 \\ \xrightarrow{H^2O} \left\{ \begin{array}{l} C^6H^5-CH=CH^2 \\ Mg(OH)Br \end{array} \right. \end{cases}$$

Costituzione della cincotoxina. Azione degli alogenoorganomagnesiaci sulla cincotoxina (R-cincotoxoli).

Nota I di E. COMANDUCCI.

Storia — Claus ed i suoi allievi (1), studiando la basicità di alcuni dei principali alcaloidi delle chine, trovarono che scaldando

(1) Claus e Müller, B. *13*, 2290 (1880); Claus e Mallmann, B. *14*, 76 (1881).

per molte ore i monoalogenoalchilderivati con potassa caustica, questi eliminano l'alogeno e producono degli omologhi superiori agli alcaloidi stessi.

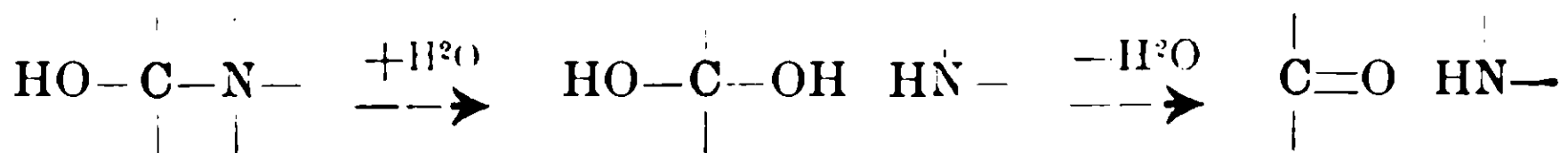
Più tardi v. Miller e Rohde ([1]) dimostrarono che questi omologhi contengono un *gruppo chetonico* perchè scaldandoli con fenilidrazina in soluzione acetica diluita, dànno un idrazone. Però gli stessi autori, avendo ottenuto identici idrazoni trattando con fenilidrazina ed acido acetico diluito gli alcaloidi delle chine corrispondenti ai prodotti omologhi, furono nel dubbio se il carbonile preesistesse in detti omologhi o si fosse formato nella preparazione dell'idrazone.

Ulteriori esperienze dimostrarono che il carbonile si forma sia nel trattamento di Claus, che in quello di v. Miller e Rohde sia per azione del solo acido acetico diluito.

Siccome negli alcaloidi delle chine era stato già dimostrato che l'ossigeno è contenuto in essi in forma di ossidrile alcolico e di metossile ([2]), così v. Miller e Rodhe ammisero che il gruppo chetonico si formi nel trattamento con acido acetico diluito ed i nuovi alcaloidi chetonici, isomeri agli alcaloidi delle chine, avendo un'azione fortemente tossica, li chiamarono *chinatoxina*, *cincotoxina*, ecc.

Contemporaneamente alla formazione del carbonile si produce un gruppo imminico; difatti questo non si riscontra negli alcaloidi delle chine e i due azoti, in essi contenuti, sono terziari ([3]).

v. Miller e Rohde spiegarono la produzione delle toxine, ammettendo che l'OH alcolico sia attaccato al carbonio che diviene chetonico, e questo carbonio a sua volta sia unito ad uno degli atomi di azoto. Tale trasformazione viene da essi spiegata nel modo seguente:

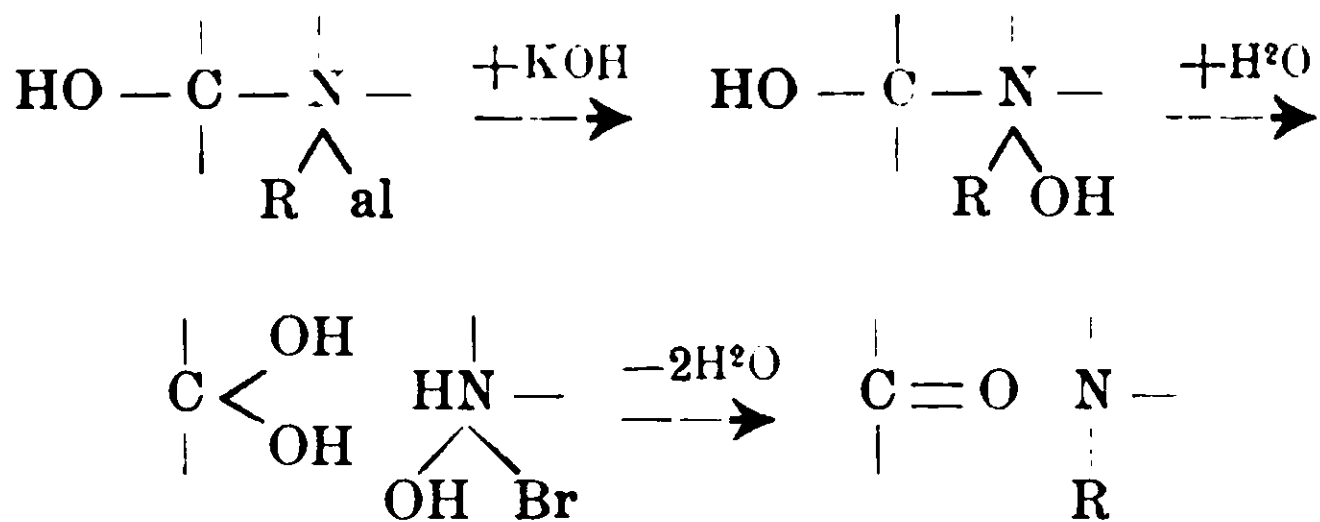
$$HO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\underset{|}{N}- \xrightarrow{+H^2O} HO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH \quad HN- \xrightarrow{-H^2O} \overset{|}{\underset{|}{C}}=O \quad HN-$$

e per gli alogenoalchilderivati di Claus, in quest'altro modo:

([1]) v. Miller e Rohde, B. *27*, 1279 (1894); B. *28*, 1056 (1895).

([2]) Hesse, A. 205, 321 (1880); Schützemberger C. r., 47, 233 (1858); Claus e Batche, B. *21*, 2194 (1888); Skraup, M. *16*, 159 (1895); B. *28*, 121 (1895); Koenigs, B. *13*, 285 (1880); *29*, 374 (1896); Koenigs e Köppner, B. *31*, 2358 (1898).

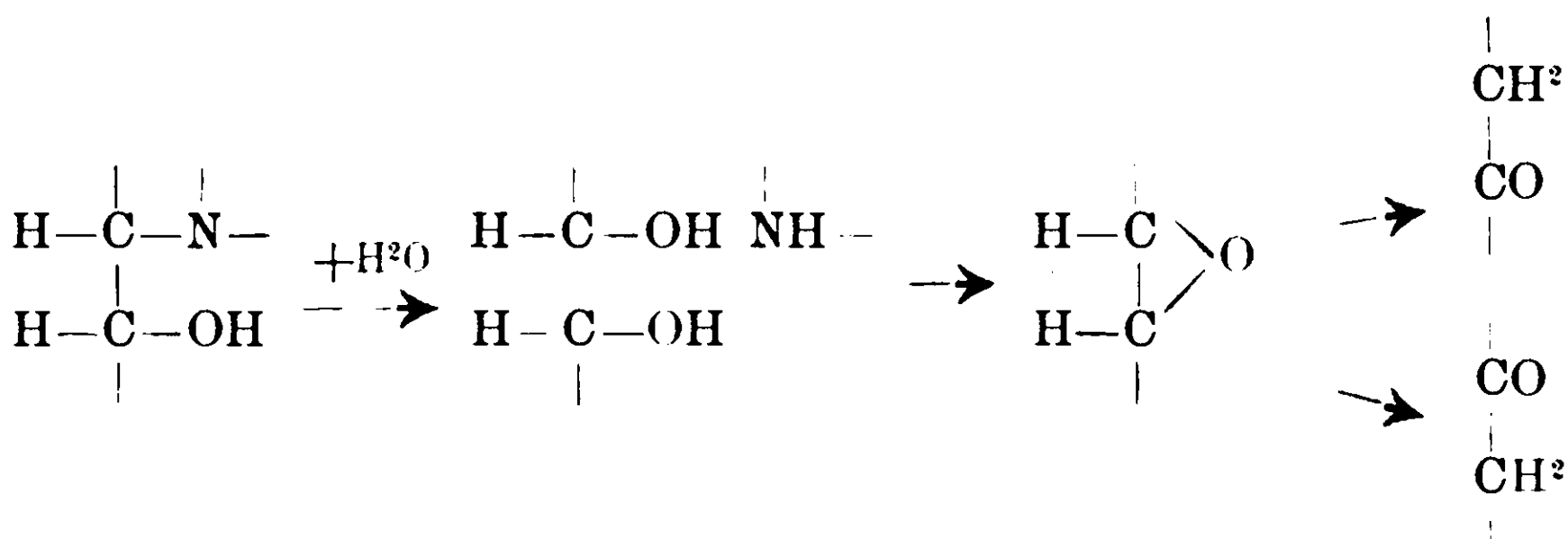
([3]) Strecker, A. *91*, 155 (1854); Claus, loc. cit., Skraup e v. Konek, B. *26*, 1968 (1893).

$$HO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\underset{R\;\;al}{\overset{|}{N}}- \xrightarrow{+KOH} HO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\underset{R\;\;OH}{\overset{|}{N}}- \xrightarrow{+H^2O}$$

$$\overset{|}{\underset{|}{C}}{<}{}^{OH}_{OH} \quad \underset{OH\;\;Br}{\overset{|}{HN}}- \xrightarrow{-2H^2O} \overset{|}{\underset{|}{C}}=O \quad \underset{R}{\overset{|}{N}}-$$

In quest'ultimi tempi P. Rabe (5), sottoponendo la cinconina ad una ossidazione moderata, fra i prodotti di ossidazione riuscì a separare un nuovo alcaloide chetonico che denominò *cinconinone*, nel quale il gruppo alcolico della cinconina è trasformato in carbonile e i due azoti sono rimasti terziari, contrariamente a quanto avviene nella formazione delle toxine più avanti citate. In seguito a questo risultato l'A. suppose che nella cinconina e quindi negli alcaloidi delle chine, l'OH appartenesse ad un gruppo alcolico secondario.

Però siccome il rendimento in cinconinone fu molto scarso, così tale ipotesi è ancora da confermare.

L'azoto che, secondo l'ipotesi di v. Miller e Rohde è legato all'atomo di carbonio portante l'OH alcolico, dopo le ricerche di P. Rabe si può supporre congiunto con un carbonio vicino a quello alcolico e la produzione delle toxine allora si spiega nel seguente modo:

$$\begin{array}{l} H-\overset{|}{C}-\overset{|}{N}- \\ H-\underset{|}{C}-OH \end{array} \xrightarrow{+H^2O} \begin{array}{l} H-\overset{|}{C}-OH \;\; \overset{|}{N}H- \\ H-\underset{|}{C}-OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H-\overset{|}{C} \diagdown \\ \quad\;\;\; | \quad\; O \\ H-\underset{|}{C} \diagup \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \begin{array}{c} | \\ CH^2 \\ | \\ CO \\ | \end{array} \\ \searrow \begin{array}{c} | \\ CO \\ | \\ CH^2 \\ | \end{array} \end{array}$$

Così ogni toxina può esistere in due forme, secondo la posizione del carbonile.

Sia nella ipotesi di v. Miller e Rohde, che in quella di P. Rabe, il carbonio portante l'OH alcolico è un carbonio asimetrico ed

(5) P. Rabe, B. *40*, 3655 (1907).

esso scompare nella produzione delle toxine. Difatti, confrontando la cincotoxina con la cinconidintoxina, esse risultano identiche, egualmente la chinotoxina e la chinidintoxina; e così le toxine dei deidroalcaloidi corrispondenti.

Ora, prendendo in considerazione le varie ipotesi sulla formola di costituzione della cinconina, non tenendo conto della disposizione degli elementi nei carboni asimmetrici, abbiamo in discussione le seguenti quattro, delle quali la terza sembra la più probabile.

$CH^2-CH-CH-CH=CH^2$

CH^2

CH^2

I. $HO.C - N - CH^2$

CH^2

N

(V. Miller e Rohde)

$CH^2-CH-CH-CH=CH^2$

CH^2

CH^2

CH^2

II. $HO.C - N - CH^2$

N

(P. Rabe)

$CH^2-CH-CH-CH=CH^2$

CH^2

CH^2

III. $H.C - N - CH^2$

$H.C-OH$

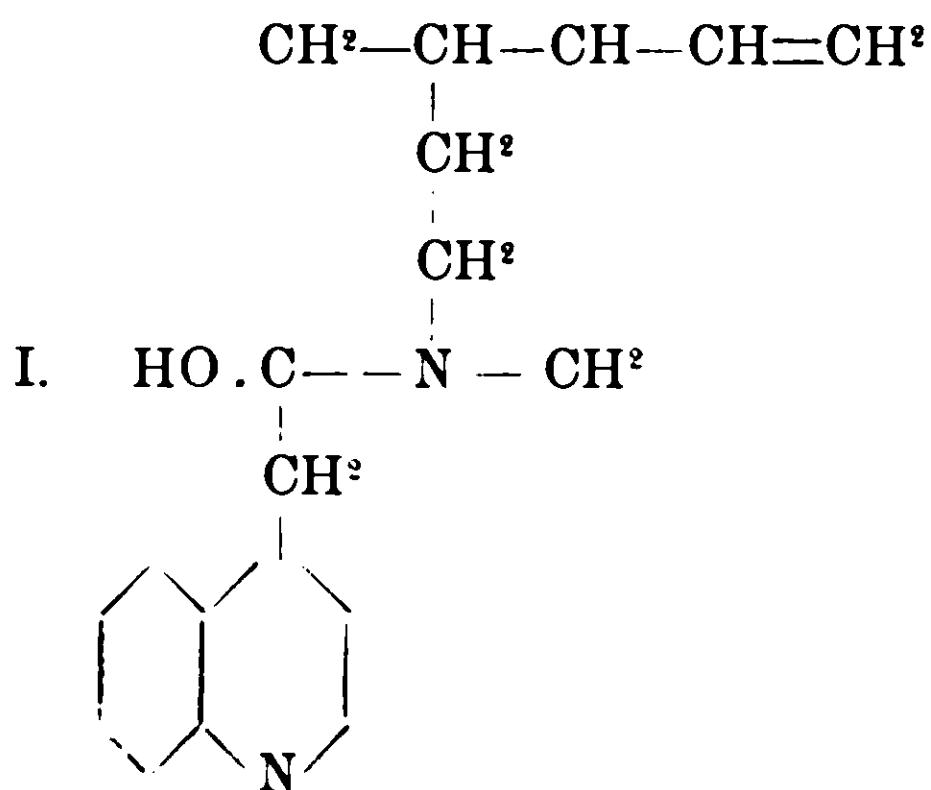
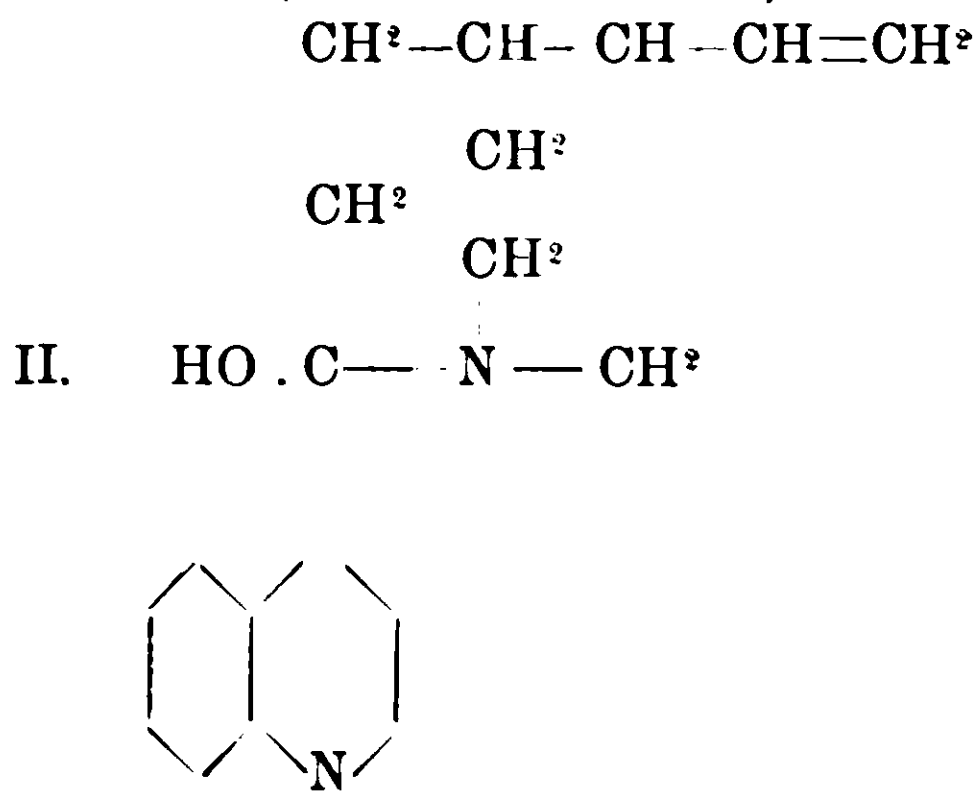
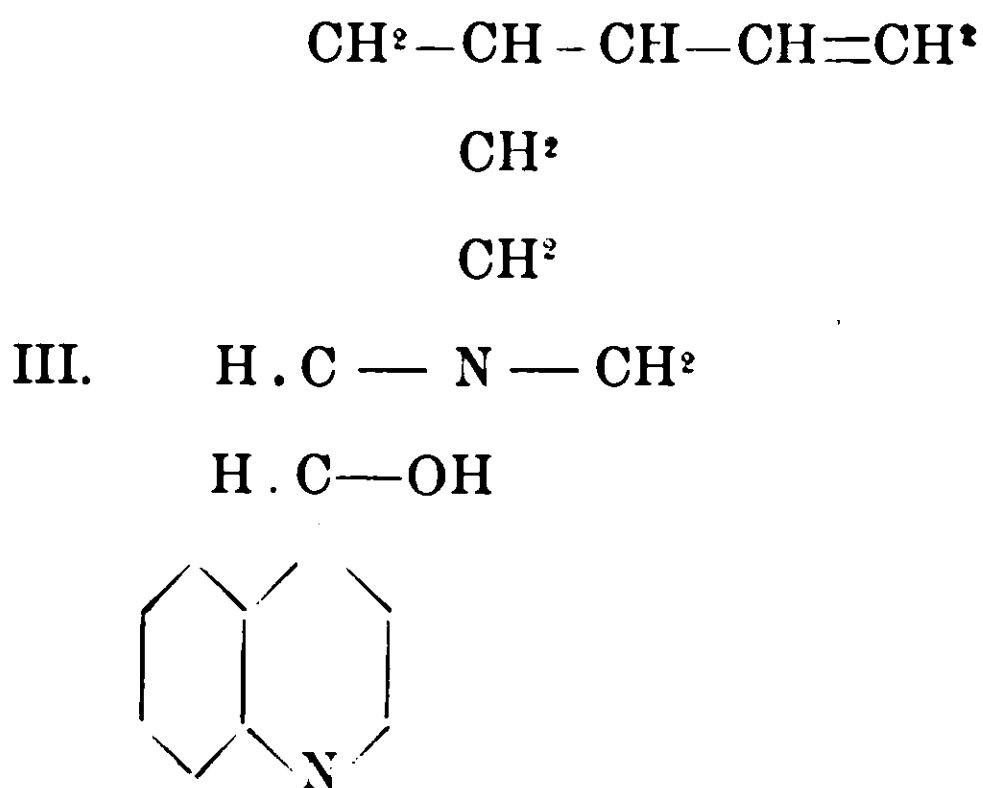
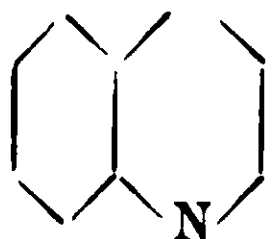
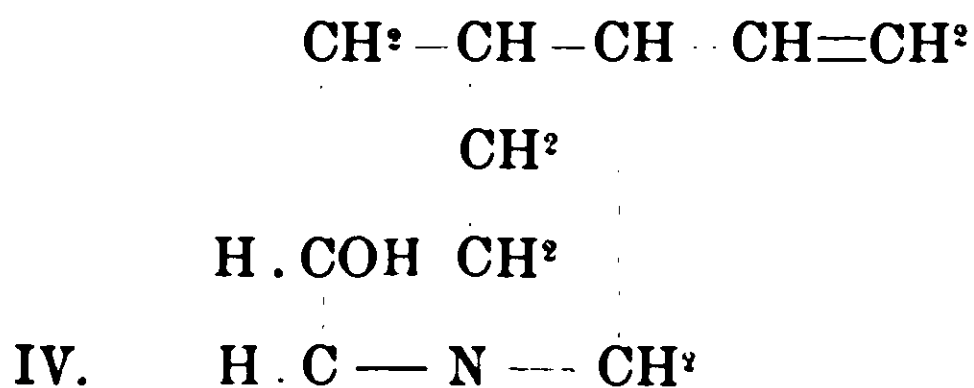
N

$CH^2 - CH - CH \quad CH{=}CH^2$

CH^2

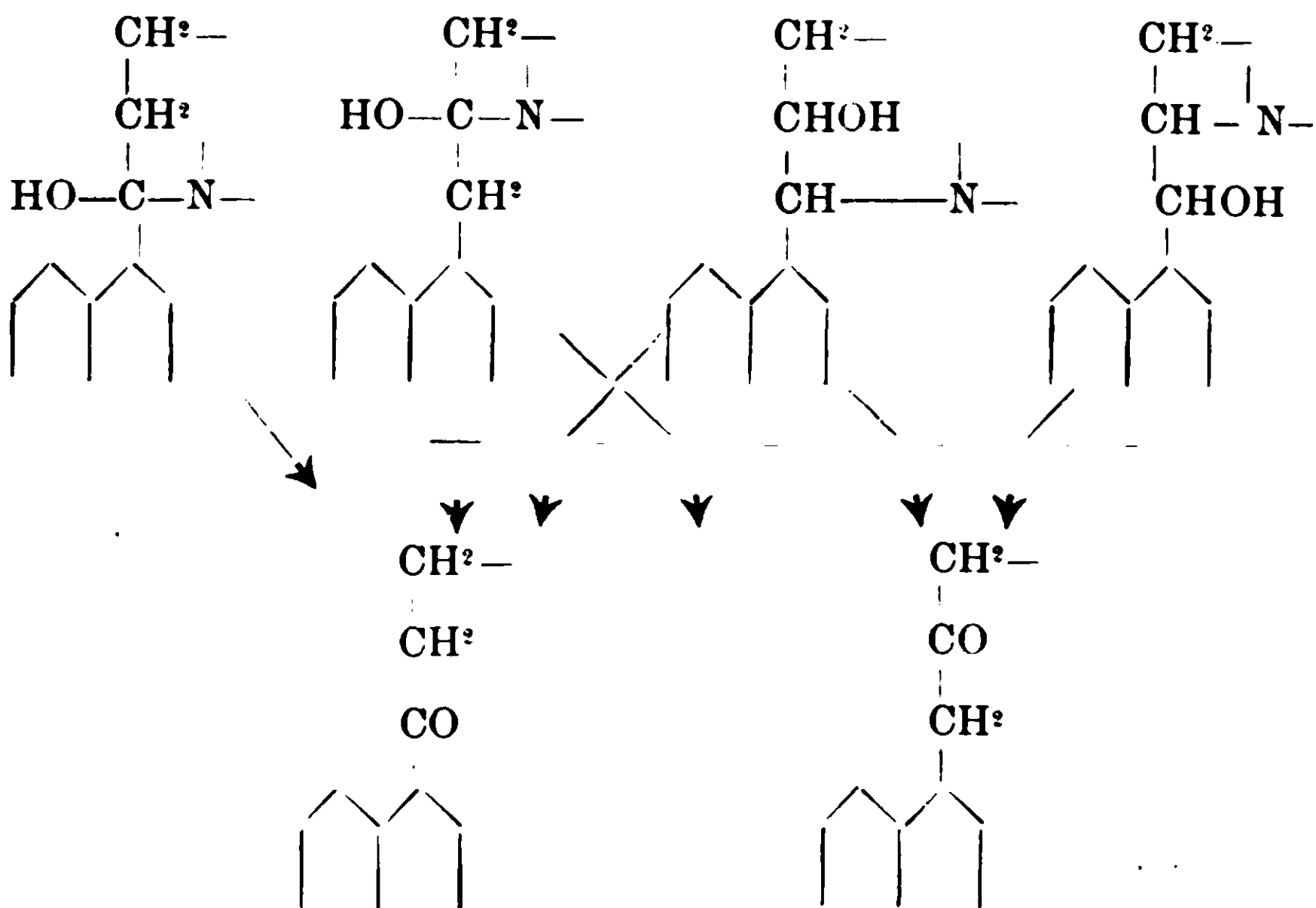
$H.COH \quad CH^2$

IV. $\quad H.C — N — CH^2$

N

(P. Rabe)

Dopo quanto abbiamo riferito sull'origine della cincotoxina, questo chetoalcaloide può farsi derivare nel seguente modo, in relazione alla formola della cinconina:

$CH^2—$ / CH^2 / $HO—C—N—$ $\qquad$ $CH^2—$ / $HO—C—N—$ / CH^2 $\qquad$ $CH^2—$ / $CHOH$ / $CH——N—$ $\qquad$ $CH^2—$ / $CH - N—$ / $CHOH$

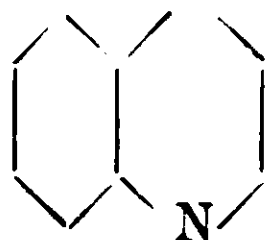
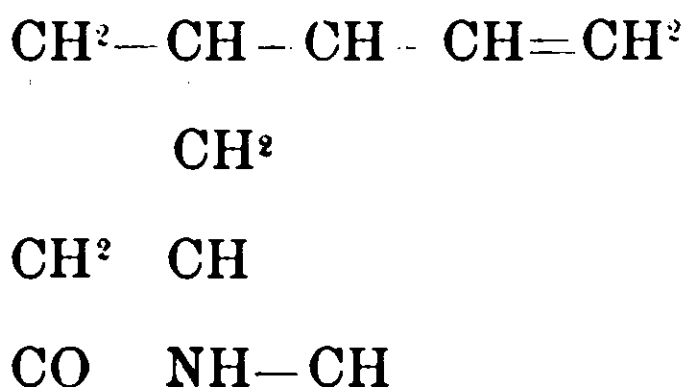
$CH^2—$ / CH^2 / CO $\qquad$ $CH^2—$ / CO / CH^2

Queste due disposizione le chiameremo α e β ***cincotoxina.*** L'α è quella che più si accorda ai risultati avuti nelle varie ricerche, per cui la formola razionale che fin'oggi si può accettare, per la α-cincotoxina, è la seguente :

$CH^2-CH-CH-CH=CH^2$

CH^2

$CH^2 \quad CH$

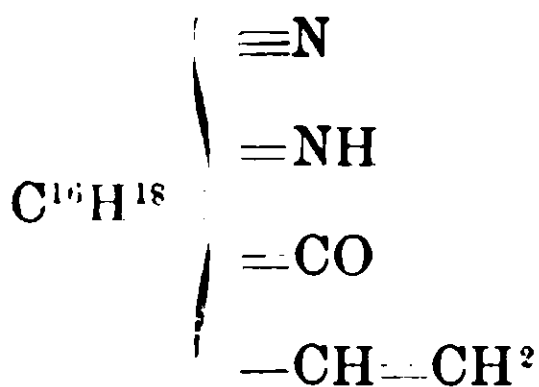
$CO \quad NH-CH$

(quinoline ring with N)

Questa formola risponde bene alla produzione di una sola isonitrosocincotoxina ottenuta da J. Brunner [1], alla scissione di Beckmann di questo derivato eseguita da P. Rabe [2] ed alla trasformazione di Beckmann dell'ossima deil'n-metilcincotoxina operata da Bernhard e Ibele [3].

A queste dimostrazioni basate sopra trasposizioni atomiche stabilite in altri casi, che dettero risultati abbastanza persuasivi applicati alla determinazione della formola della cincotoxina, credei opportuno aggiungere una dimostrazione diretta per azione dei composti alogeno-organomagnesiaci sulla cincotoxina.

Questo studio mira ad impegnare il carbonio del carbonile con un radicale alcolico e riscontrare poi con successivi trattamenti di demolizione in quale carbonio detto radicale si sia attaccato.

Mettendo in evidenza i gruppi della cincotoxina che possono reagire con i suddetti reattivi, abbiamo per essa la formola seguente:

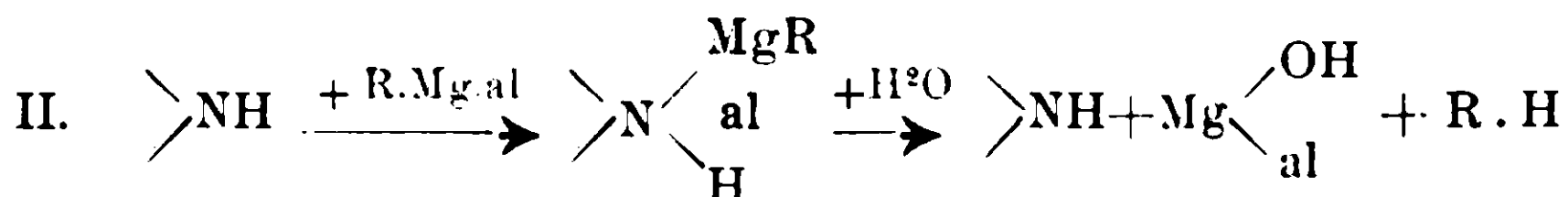
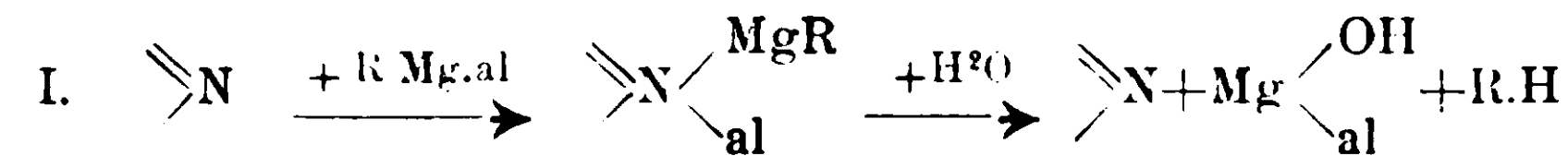
$$C^{16}H^{18}\begin{cases} \equiv N \\ =NH \\ =CO \\ -CH=CH^2 \end{cases}$$

(1) v. Miller e Rohde e J. Brunner, B. *33*, 3214 (1900); Rohde e G. Schwab, B. *38*, 306 (1905).

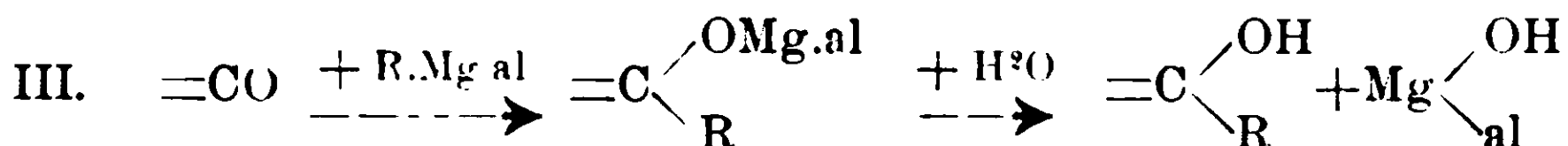
(2) P. Rabe e Karl Ritter, B. *38*, 2770 (1905); A. 350, 180 (1906).

(3) Bernhard e Ibele, B. *40*, 648 (1907); Koogewerffe e von Dorp, Rec. de trav chim. *10*, 144 (1881); Claus e Kowitz, J. f. p. ch. [2], *50*, 237 (1894); Claus e Frobenius, J. f. p. ch. [2], *56*, 181 (1897); Wenzel, M. *15*, 457 (1894).

Secondo le ricerche di B. Oddo [1] l'azoto chinolinico e piridinico si addiziona col reattivo alogenoorganomagnesiaco nel modo proposto da Bayer e Villiger, ed il prodotto formatosi si scompone con l'acqua o gli acidi diluiti, nel modo seguente:

$$\text{I.}\quad \gtrdot N \xrightarrow{+R.Mg.al} \gtrdot N\begin{matrix}\diagup MgR\\ \diagdown al\end{matrix} \xrightarrow{+H^2O} \gtrdot N + Mg\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown al\end{matrix} + R.H$$

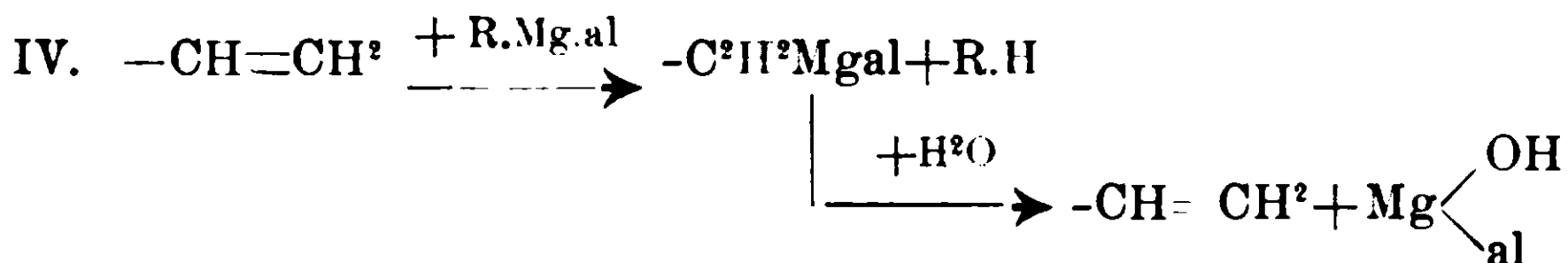
$$\text{II.}\quad \gtrdot NH \xrightarrow{+R.Mg.al} \gtrdot N\begin{matrix} MgR\\ al\\ H\end{matrix} \xrightarrow{+H^2O} \gtrdot NH + Mg\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown al\end{matrix} + R.H$$

Il gruppo chetonico, secondo Grignard, si comporterebbe nel seguente modo:

$$\text{III.}\quad =CO \xrightarrow{+R.Mg.al} =C\begin{matrix}\diagup OMg.al\\ \diagdown R\end{matrix} \xrightarrow{+H^2O} =C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown R\end{matrix} + Mg\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown al\end{matrix}$$

In quanto al gruppo vinile esso reagisce in modo analogo ai composti acetilenici studiati da Jotsich e B. Oddo [2], cioè: nell'azione diretta del reattivo alogenoorganomagnesiaco sulla Cincotoxina il vinile di questa sostituisce l'alchile o l'arile del reattivo e nella scomposizione con acqua od acidi diluiti del prodotto risultante, si rigenera il gruppo vinile.

Una conferma di questa reazione l'ho avuta studiando il comportamento dello stirolo col bromofenilmagnesio [3].

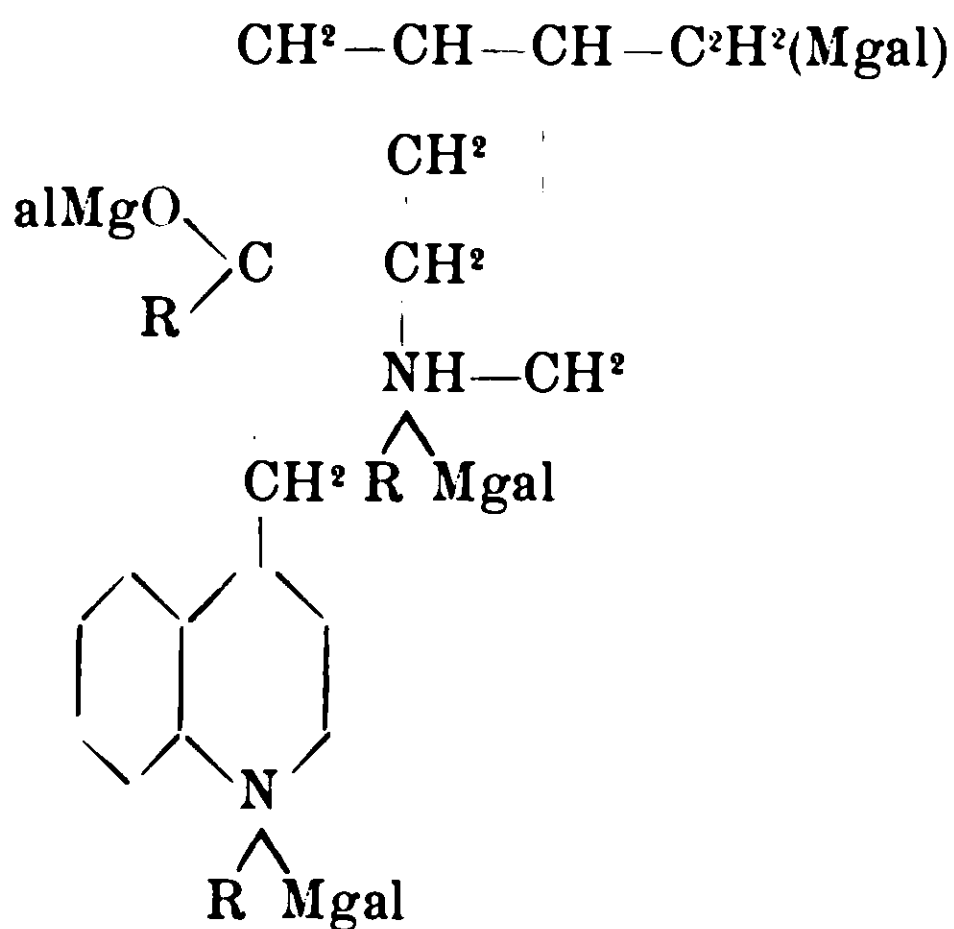
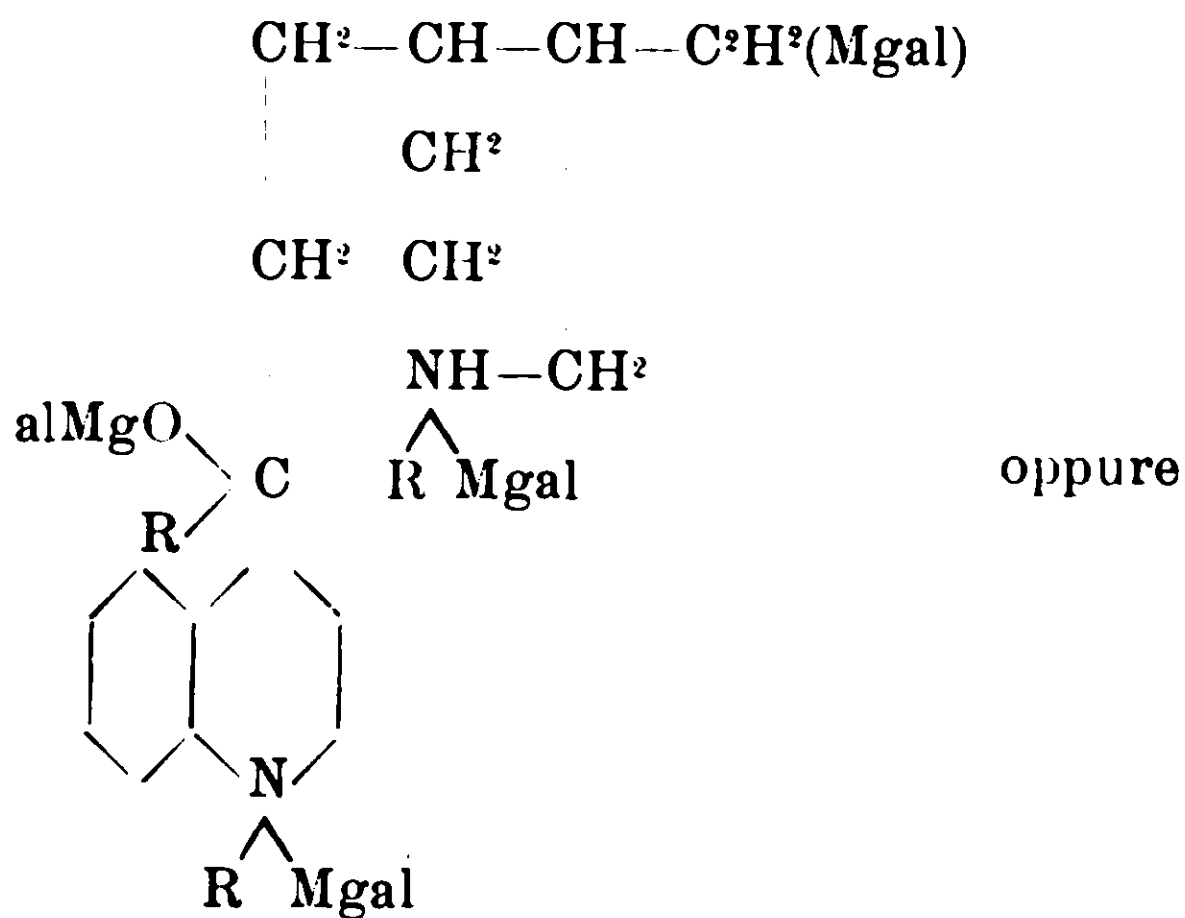
Il gruppo vinile si comporta dunque nel seguente modo:

$$\text{IV.}\quad -CH{=}CH^2 \xrightarrow{+R.Mg.al} -C^2H^2Mgal + R.H$$

$$\xrightarrow{+H^2O} -CH{=}CH^2 + Mg\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown al\end{matrix}$$

Quindi il prodotto finale della reazione dei composti alogenoorganomagnesiaci sulla cincotoxina sarebbe il seguente:

[1] Bernardo Oddo, Gazz. chim. ital., 34, II, 420 (1904).

[2] Jotsitch, Bull. Soc. chim. de Paris, 28, 922; 29, 208-210; B. Oddo, Gazz. chim. Ital., 34, II, 429.

[3] Comanducci E., Rend. Acc. Sc. fis. e matem., Dicembre 1908. V. questa Gazzetta, pag. 582.

Ed il prodotto risultante, dopo l'azione dell'acqua o degli acidi diluiti e infine dell'ammoniaca, sarebbe:

$CH^2-CH-CH-CH=CH$

CH^2

$CH^2 \quad CH^2$

A. $NH-CH^2$ oppure

$R-C-OH$

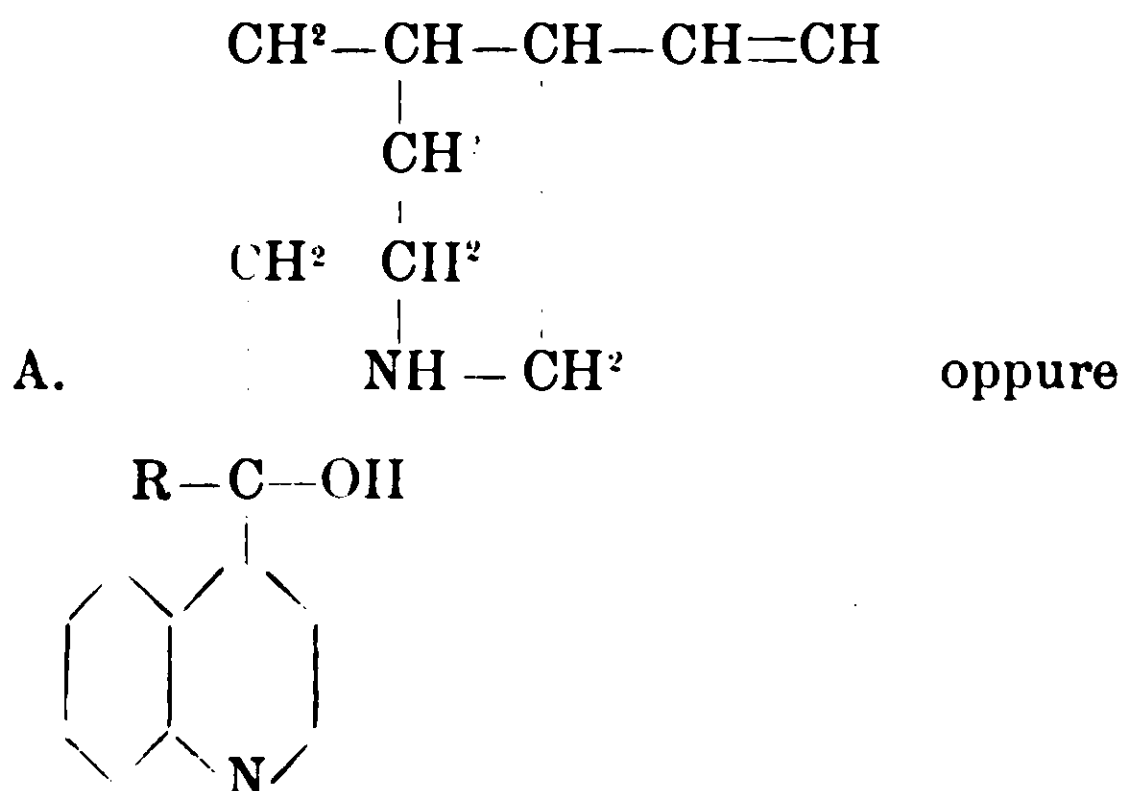
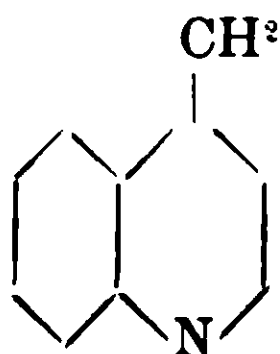
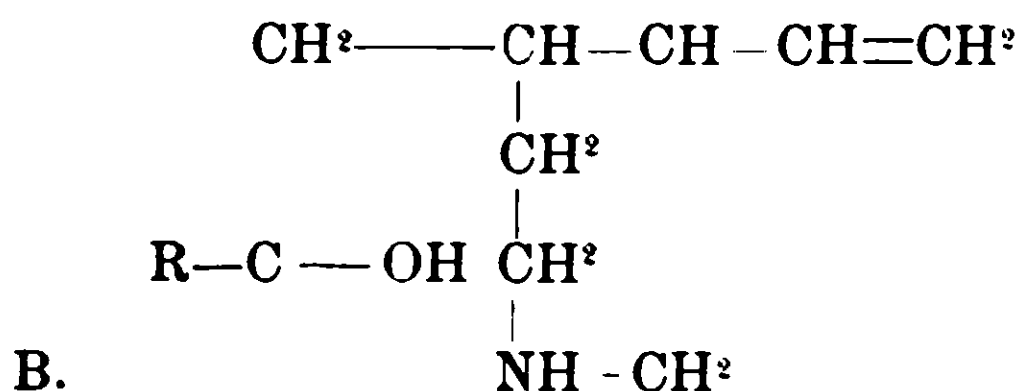
N

CH^2——$CH-CH-CH{=}CH^2$

CH^2

$R-C-OH$ CH^2

B. $NH-CH^2$

CH^2

Per brevità di nomenclatura l'alcole secondario corrispondente alla cincotoxina, che non è stato preparato finora[1]. chiamerò *cincotoxolo* ed i prodotti da me ottenuti *R-Cincotoxoli.*

In una Nota preliminare [2] riferii alcuni risultati avuti impiegando l'C^2H^5MgI, ma siccome l'*Etilcincotoxolo* risultante, i suoi derivati ed i sali presentarono grandi difficoltà nella purificazione, così feci reagire il C^6H^5MgBr e l'α-$C^{10}H^7MgBr$ nella speranza che aumentando il peso molecolare del radicale organico, potessi ottenere dei composti cristallizzabili, ma anche con questi reattivi le difficoltà non scomparvero e ne ritardarono di non poco la pubblicazione dei risultati.

La cincotoxina potendo avere due formole, come abbiamo riferito più avanti, gli *R-cincotoxoli* da me ottenuti si possono rappresentare con le due formole A e B citate sopra, in cui

$$R = C^2H^5, C^6H^5, C^{10}H^7.$$

In altra Nota riferirò i risultati ottenuti per dimostrare quale delle due sia la formola da accettare, per ora comunico la preparazione e le proprietà degli *R-cincotoxoli* da me studiati.

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione del Dr. Nicola Melone).

Modo di operare.

1. *Preparazione della cincotoxina* — Questa base venne preparata col metodo v. Miller e Rohde [3] scaldando per circa 40 ore

(1) Ne ho intrapresa la preparazione dall'ossima della cincotoxina.

(2) Comanducci E., Boll. Chim. farm., Milano. Fasc. 20, ottobre 1907.

(3) B. *27*, 1279 (1894); B. *28*, 1056 (1895).

la cinconina con acido acetico molto diluito, indi alcalinizzando con potassa caustica e l'olio separatosi, costituente la cincotoxina, dopo essere stato lavato più volte con acqua, venne estratto con etere; la soluzione eterea venne seccata con solfato di sodio anidro, e l'estratto etereo oleoso, seccato su acido solforico nel vuoto finchè divenne fragile e polverizzabile.

Fondeva a 58°-60° e per il suo impiego non si purificò ulteriormente.

2. *Preparazione del Reattivo alogenoorganomagnesiaco* — In un pallone ben asciutto della capacità di circa 8 volte la quantità di reattivo da preparare, si introdussero rapidamente i seguenti corpi: magnesio in truccioli, attivato secondo Grignard, della Ditta Kahlbaum, e seccato su acido solforico nel vuoto (in quantità corrispondente a 4 atomi); alogeno alchile od arile, conservato tenendovi dentro del cloruro di calcio fuso, (in proporzione di 4 molecole); ed etere etilico perfettamente anidro, preparato distillando prima su calce viva, indi su solfato di rame anidro e poi sui sodio in strisce e dentro essiccatori ad acido solforico. Questo solvente fu addizionato nella proporzione di circa quattro volte il volume del composto organo alogenico ed appena versati i suddetti corpi, il pallone venne congiunto ad un buon refrigerante a ricadere, bene asciutto e terminato con tubo a cloruro di calcio.

Dopo pochi secondi, già a temperatura ordinaria, la reazione divenne abbastanza viva e poi così forte che fu necessario raffreddare con rapidissima corrente d'acqua.

Per il bromo α-naftile invece fu necessario riscaldare a b. m. fino a completa reazione, perchè lentissima.

Completata la reazione si formò un liquido limpido quasi incoloro per l'ioduro di etile, giallo per il bromobenzolo e giallo-bruno per il bromo α-naftile ed un piccolo deposito pulverulento nero, — (che si notò formarsi ogni volta si adoperava il magnesio attivato suddetto) — per cui si dovè filtrare la soluzione eterea del reattivo così preparato.

La soluzione eterea del bromo α-Naftilmagnesio per raffreddamento depone un ammasso di cristalli abbastanza grandi ed aggruppati a ciuffi, di color giallo-bruno.

Per impedire che i reattivi precedenti si decomponessero nella filtrazione, s'introdussero rapidamente in un imbuto a rubinetto asciutto ove era, vicino al rubinetto, un batuffolo di ovatta seccato, ed il collo era chiuso con tubo a cloruro di calcio.

3. *Reazione fra reattivo e cincotoxina*. Filtrata la soluzione eterea del reattivo entro un pallone codato, congiunto con tubo a cloruro di calcio, fu adattato al collo medesimo un tappo attraversato da un tubo a doppia squadra di cui una branca funzionava da sifone filtrante, e pescava nella soluzione della Cincotoxina in etere anidro.

Con l'aiuto di una pompetta a mano venne fatta pervenire a piccole porzioni questa soluzione su quella del reattivo che si agitava continuamente ad appena le due soluzioni eteree furono a contatto, si formò un precipitato voluminoso giallo-cedrino accompagnato da un lievissimo sviluppo di calore. La reazione si completò scaldando a ricadere a b. m. per circa un'ora, agitando spesso e poi si distillò quasi tutto il liquido, evitando sempre il contatto con l'umidità.

Nella reazione con bromofenilmagnesio distillò anche del benzolo ed in quella dell'α-bromonaftilmagnesio si separó della naftalina. Per l'analisi, questi prodotti vennero rapidamente filtrati evitando l'umidità, lavati con etere anidro, e subito posti in essiccatori ad acido solforico e cloruro di calcio fuso. Man mano che il prodotto si seccò, il colore divenne giallo-chiaro, rimanendo, in fine, giallo-canarino.

4. *Scomposizione dei prodotti di reazione*. Distillata la maggior parte del solvente, venne raffreddato il pallone con una forte corrente d acqua ed aggiunto a piccole porzioni acido cloridrico diluito (1:10) e pezzetti di ghiaccio, per impedire una reazione troppo viva. Completata la scomposizione si ebbero due liquidi: uno acquoso di color rosso-bruno ed uno etereo colorato in violetto od in ranciato a seconda dell'alogeno (I, Br) impiegato nella reazione, da cui, per distillazione a lieve calore, si ebbe benzolo e difenile o naftalina, allorquando si impiegò bromobenzolo o bromonaftalina.

Anche lo strato acquoso conteneva dell'alogeno libero e ne fu liberato dibattendolo più volte con etere e poi con salda di amido in eccesso. Questo liquido, filtrato e ben raffredato, per aggiunta

di ammoniaca dette un precipitato oleoso che si estrasse con etere. L'estratto etereo per raffreddamento divenne pastoso e poi nel vuoto su H^2SO^4, polverizzabile. È colorato in giallo un po' rossastro, solubile nei comuni solventi (alcole metilico ed etilico, etere, solfuro di carbonio, cloroformio, acetone, benzolo. xilolo, toluolo) dai quali non si riesce avere cristalizzato; è quasi insolubile nell'etere di petrolio e benzina ed insolubile nell'acqua. Con carbone animale non si riesce a decolorare.

La polvere secca, un po' pastosa si purificò triturandola in un mortaio assieme ad acqua fredda ed ammoniaca, filtrando alla pompa. lavando molte volte con acqua fredda e seccandola su H^2SO^4 nel vuoto.

Dalle proprietà chimiche e dalle analisi di questi *R-Cincotoxoli* e dei loro derivati e sali, sopra i quali riferirò in altra Nota, ho potuto dedurre che la loro composizione chimica corrisponde alle formole più avanti previste.

1. *Prodotto di reazione fra cincotoxina e iodoetilmagnesio.*

$C^{19}H^{21}N^2O.3C^2H^5MgI.MgI$

Proprietà. È una polvere amorfa, gialletto-chiara, alterabilissima all'aria. stabile alla luce in ambiente perfettamente secco o in tubi chiusi alla lampada dopo fattovi il vuoto.

Scaldato su lamina di platino si rapprende in una massa bruna spugnosa dando copiosi fumi rosso-violetti, indi brucia lasciando un residuo bianco di ossido di magnesio.

Analisi. Determinazione dell'azoto col metodo Kjeldahl.

	gr. sostanza presa in esame	cc. H^2SO^4 N/10 neutralizzato dall'NH^3 formatasi	N per 100 p. di sostanza Trovato	N per 100 p. di sostanza Calcolato
I.	0.5740	11,6	2 83	2,87
II.	0,1565	3,0	2.69	

Determinazione di magnesio ed Iodio.

gr. 0.1544 di prodotto furono decomposti col metodo Carius. con ac. nitrico fumante e dopo aver determinato l'I per pesata allo stato di AgI, nelle acque madri, comprese quelle di lavaggio. venne determinato il magnesio allo stato di pirofosfato. Si ottennero gr. 0,1490 di AgI e gr. 0.0699 di $Mg^2P^2O^7$.

Calcolando per 100 p. di prodotto, si ha:

Calcolato: I 52,06; Mg 9,99; Trovato: I 52,16; Mg 9,91.

2. *Prodotto di reazione fra bromofenilmagnesio e cincotoxina.*

$$C^{19}H^{21}N^{2}O \cdot 3C^{6}H^{5}MgBr \cdot MgBr$$

Proprietà. Questo prodotto è giallo un po' ranciato ed ha tutte le proprietà del precedente, solo è più stabile, specialmente quando è privo del solvente ed è secco.

Per l'analisi venne seccato a 100° fino a peso costante entro un tubo da saggio terminato con tubetto a cloruro di calcio.

Scaldato manda vapori rosso-bruni e dà un residuo bianco.

Analisi. Determinazione di azoto. Venne seguito il metodo Kjeldahl.

	gr. sostanza presa in esame	cc. H^2SO^4 N/10 neutralizzato dall'NH^3 formatasi	N per 100 p. di sostanza Trovato	Calcolato
I.	0,3340	6,6	2,77	2,98
II.	0,5019	11,05	3,08	

Determinazione del magnesio e del bromo.

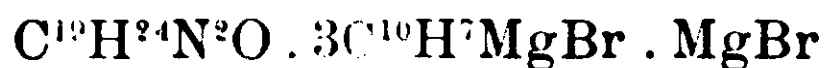
I. gr. 0,1472 di sostanza decomposti col metodo Piria-Schiff furono portati a 200 cc. con H^2O ed HNO^3. Una parte aliquota venne analizzata col metodo Vohlard per il bromo ed in altra venne determinato il magnesio allo stato di pirofosfato. Rapportando ai 200 cc. di soluzione i risultati avuti, si trovò che occorsero cc. 6,2 di nitrato di argento $^{N}/_{10}$ e si produssero gr. 0,0687 di pirofosfato di magnesio.

II. gr. 0,1564 scaldati leggermente e poi calcinati, dettero gr. 0,0260 di MgO, corrispondenti a gr. 0,0157 di magnesio.

Calcolando per 100 p. di sostanza, si ha:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato
Br	33,69	—	33,96
Mg	10,21	10,04	10,35

3. *Prodotto di reazione tra il bromo-α-nattilmagnesio e la cincotoxina*

$C^{19}H^{24}N^2O . 3C^{10}H^7MgBr . MgBr$

Proprietà. E' una polvere amorfa giallo-chiara simile ai prodotti precedenti, abbastanza stabile.

Analisi. Determinazione di azoto col metodo Kjeldahl.

gr. 0,2812 di sostanza neutralizzarono cc. 5.25 di H^2SO^4 N/10.

Calcolando per 100 p. di sostanza, si ha:

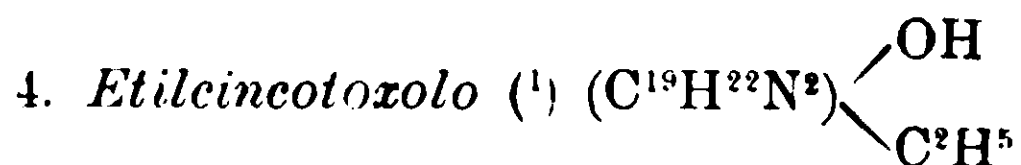
Calcolato: N 2.57; trovato: N 2.61.

Determinazione di bromo e magnesio.

gr. 0,1352 di prodotto decomposti col metodo Piria-Schiff furono portati a 200 cc. con acqua ed acido nitrico. In una parte aliquota si determinò il bromo col metodo Volhard ed in altra il magnesio sotto forma di pirofosfato. Riportando a 200 cc. di soluzione i risultati avuti si trovò che furono necessari cc. 5,0 di nitrato di argento N/10 e si produssero gr. 0,0547 di pirofosfato di magnesio.

Calcolando per 100 p. di sostanza, si ha:

Calcolato: Br 29.30; Mg 8.93; Trovato: Br 29.57; Mg 8.85.

4. *Etilcincotoxolo* (¹) $(C^{19}H^{22}N^2)\langle^{OH}_{C^2H^5}$

Proprietà. E' una polvere amorfa di color gialletto che scaldata a 80° imbrunisce e a 84° fonde in un liquido bruno. Tutti i tentativi per averlo incoloro e cristallino sono riusciti infruttuosi. E' di sapore amaro.

Analisi. Determinazione azoto.

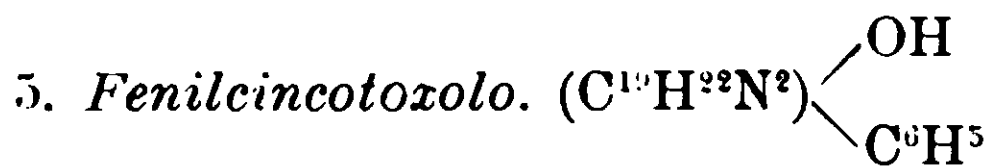
I. gr. 0,4292 di sostanza analizzati col metodo Kjeldahl dettero tanto NH^3 da neutralizzare cc. 24.9 di H^2SO^4 N/10.

II. gr. 0,4766 di sostanza con lo stesso metodo, neutralizzarono cc. 28,45 di H^2SO^4 N/10.

	Trovato		Calcolato
	I	II	
N	8.13	8,36	8.64

(¹) Comanducci E., Boll. Chim. farm., Milano, sett. 1907, fasc. 20.

Combustione. gr. 0.2819 di sostanza fornirono gr. 0.7985 di CO^2 e gr. 0,2156 di H^2O. Calcolando per 100 p. di sostanza. si ha: Calcolato: C 77,72; H 8.70; trovato: C 77.25; H 8,56.

5. *Fenilcincotoxolo.* $(C^{19}H^{22}N^2)\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown C^6H^5 \end{matrix}$

E' una sostanza amorfa che si secca più difficilmente dell'Eticincotoxolo. Imbrunisce a 100° e fonde a 104°-106° in un liquido nerastro. Dalla soluzione alcoolica, decolorata con carbone animale, si ottiene in cristalli bianchi raggiati a forma di foglie di felce. immersi in una massa pastosa da cui non si riesce a liberarli nè con solventi, nè distendendoli su piastre porose.

E' molto amaro.

Analisi. Determinazione azoto col metodo Kjeldahl.

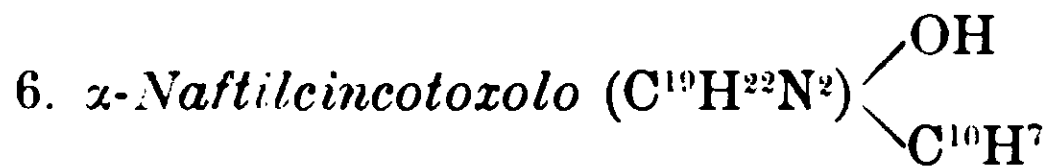
I. gr. 0,3966 di sostanza dettero tanta NH^3 da neutralizzare cc. 21.75 di $H^2SO^4\ {}^N/_{10}$.

II. gr. 0.6744 della stessa sostanza, con lo stesso metodo, neutralizzarono cc. 35.8 di $H^2SO^4\ {}^N/_{10}$.

Calcolando per 100 p. di sostanza. si ha:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato
N	7,68	7,44	7,53

Combustione. gr. 0.2418 di sostanza fornirono gr. 0.7106 di CO^2 e gr. 0,1698 di H^2O. Calcolando per 100 p. di sostanza abbiamo: Calcolato: C 80,59; H 7,58; trovato: C 80,15; H 7.86.

6. *α-Naftilcincotoxolo* $(C^{19}H^{22}N^2)\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown C^{10}H^7 \end{matrix}$

Proprietà. E' una polvere amorfa giallo-rossiccia, che fonde a 132°-134° dopo essersi rappresa prima e presenta molte proprietà dei cincotoxoli precedenti. E' molto amara.

	gr. sostanza presa in esame	cc. H^2SO^4 N/10 neutralizzati dall'NH^3 formatasi	N per 100 p. di sostanza Trovato	N per 100 p. di sostanza Calcolato
I.	0.2739	12.8	6.57	
II.	0,4442	21,6	6.81	6,64
III.	0.4798	21,0	6,13	

Combustione. gr, 0.2272 di sostanza dettero gr. 0,6840 di CO^2 e gr. 0,1399 di H^2O.

Calcolando per 100 p. di composto, abbiamo:

Calcolato: C 82,42; H 7,16; trovato: C 82,10; H 6.89.

Influenza delle scariche elettriche oscure sopra alcuni miscugli di gas e vapori.

Nota di E. COMANDUCCI.

Nel 1867 S M. Losanitsch ed M. Z. Jovishitch [1] avendo casualmente osservato che facendo passare idrogeno ed ossigeno attraverso un ozonogeno. tipo Berthelot. in funzione, questi si combinavano producendo acqua. pensarono di applicare questo metodo di elettrosintesi anche ad altri corpi ed ottennero risultati degni di nota.

Dieci anni dopo gli stessi autori [2] ripresero questo studio con altri miscugli gassosi ed operarono anche a diverse pressioni e temperature. L' ozonogeno, chiamato dagli Autori *elettrogeno*, fu da loro riscaldato con un serpentino in cui circolava acqua più o meno calda, e regolarono la pressione con un tubo pescante nel mercurio.

Nel 1908 anche Water Löb [3] si occupò di questo metodo di sintesi ed in una Nota preliminare ne riferì i risultati ottenuti con il metano umido.

Già da tempo io mi sono servito di questo metodo in alcune lezioni di Chimica Farmaceutica, e giacchè i suddetti Autori non hanno fin ora trattato il soggetto delle poche mie esperienze. ho creduto utile il comunicarle.

Così, a proposito delle proprietà dell'ozono, ho trovato che si può mostrare come facendo passare attraverso un ozonogeno, in funzione. ossigeno assieme ed altri corpi ossidabili, questi vengono ossidati più o meno fortemente. mentre non si forma più ozono.

(1) B. *30*, 135 (1897).
(2) B. *40*, 4656 (1907); *41*, 2683 (1908).
(3) B. *41*, 87 (1908).

Per queste esperienze, condotte a pressione e temperatura ordinaria, venne impiegato un ozonogeno tipo Siemenz le cui armature erano unite ad un rocchetto Rumkorff, attivato da un accumulatore o dalla corrente stradale ridotta da tre lampadine da 32 candele, in modo da produrre fra i serrafili del rocchetto delle scintille di 3-4 mm.

Quando attraverso l'ozonogeno così montato, si fa passare ossigeno assieme ad idrogeno, in modo da regolarne la velocità, si forma acqua se i due gas sono in proporzioni quasi eguale o predomina l'ossigeno e si produce invece acqua ed ozono, e non acqua ossigenata, so l'ossigeno è in quantità prevalente.

Così il cloro o l'acido cloridrico con l'ossigeno vengono ossidati rispettivamente in anidride ed in acido ipocloroso; gli alcoli metilico ed etilico nelle rispettive aldeidi; l'etere. l'aldeide etilica e la paraldeide in acido acetico e l'aldeide metilica in acido formico. In questi ultimi casi il rendimento è piccolo e può essere elevato di poco aumentando l'intensità della corrente elettrica e rallentando la velocità dell'ossigeno.

Anche l'idrogeno ha un potere idrogenante, più forte sotto l'efflusso di scariche elettriche oscure; difatti con il cloro produce acido cloridrico (con forte rendimento) e con aldeide etilica, l'alcole corrispondente.

L'evaporazione dei corpi liquidi impiegati nelle precedenti prove. venne ottenuta facendovi gorgogliare l'ossigeno e l'idrogeno e scaldando appena; i miscugli ottenuti furono seccati facendoli passare attraverso cloruro di calcio o potassa, a seconda dei casi.

Di tutte queste reazioni un po' particolarmente ho studiato quella della formazione dell'acido ipocloroso il cui rendimento è maggiore nell'ossidazione dell'acido cloridrico, che in quella del cloro. L'acido cloridrico gassoso, preparato versando acido solforico concentrato su acido cloridrico concentrato, venne fatto passare, assieme ad ossigeno seccato, attraverso un ozonogeno il cui tubo di efflusso pescava in una soluzione concentrata di soda caustica. Essendo noti i titoli dei corpi impiegati si potè condurre l'esperienza in modo da conoscere quanto acido cloridrico si adoperava e quanto ne veniva ossidato in acido ipocloroso. Alla fine dell'esperienza, sulla soluzione ancora alcalina, venne determinato

l'acido ipocloroso formatosi, versandovi ioduro di potassio (che non si colorò; assenza di ozono) ed acido cloridrico e venne poi titolato l'iodio messo in libertà con soluzione normale decima di iposolfito sodico. In questo modo si trovò che gr. 10,95 di acido cloridrico assieme a 40 litri di ossigeno, in un'ora e dieci minuti, produssero gr. 0,722 di acido ipocloroso, ossia 6,59 %.

Questa esperienza, come quelle di ossidazione dell'alcole, di formazione dell'acido cloridrico e di riduzione dell'aldeide in alcole, possono essere mostrate nelle lezioni di Chimica.

Il solfuro di carbonio, l'etere etilico e l'acetone non vengono ossidati con questo metodo, neanche prolungando la durata dell'esperienza, nè aumentando l'intensità di corrente elettrica [1].

L'ammoniaca non dà idrazina, nè acido nitroso, ma, solo in tracce, l'idrossilammina. Anche l'ossido di carbonio con il cloro non reagisce per dare fosgene: difatti il miscuglio gassoso, dopo esser passato attraverso l'ozonogeno in azione, non intorbida l'acqua di barite.

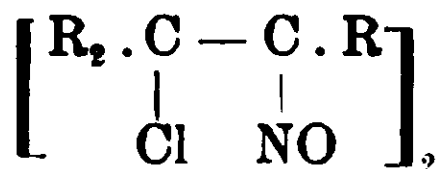
Azione dell'idrossilammina sui nitrosocloruri e nitrosati.

I. Orto-idrossilamminossime del d-limonene.

Nota di GUIDO CUSMANO.

(*Giunta il 18 ottobre 1909*).

Già da lungo tempo O. Wallach [2] ha trovato che i bisnitrosocloruri e bisnitrosati degli idrocarburi alifatici e ciclici

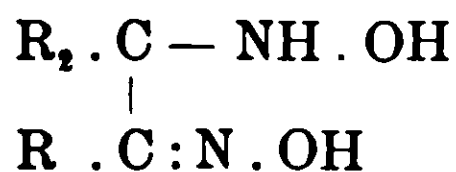
$$\left[\begin{array}{ccc} R_2.C & - & C.R \\ | & & | \\ Cl & & NO \end{array}\right]_2$$

[1] L'esperienza con CS^2 ed O fu ripetuta con un grosso rocchetto Rumkorff con il quale si avevano scintille di 2 ½-3 cm. Per quanto si raffreddasse l'ozonogeno con una corrente di acqua circolante in un serpentino formato da un tubo di gomma, pure non si formarono prodotti ossigenati del solfo e del carbonio, ma dopo pochi minuti che l'apparecchio funzionava, si ebbe una forte esplosione che ruppe in minuti pezzetti l'ozonogeno e le bottiglie di lavaggio, lanciandoli a grande distanza senza danno agli operatori. Il CS^2 che si sparse sul tavolo bruciò senza che vi fossero lampade accese.

[2] Ann., *241*, 296; *245*, 253; *252*, 107 e B., *24*, 1560.

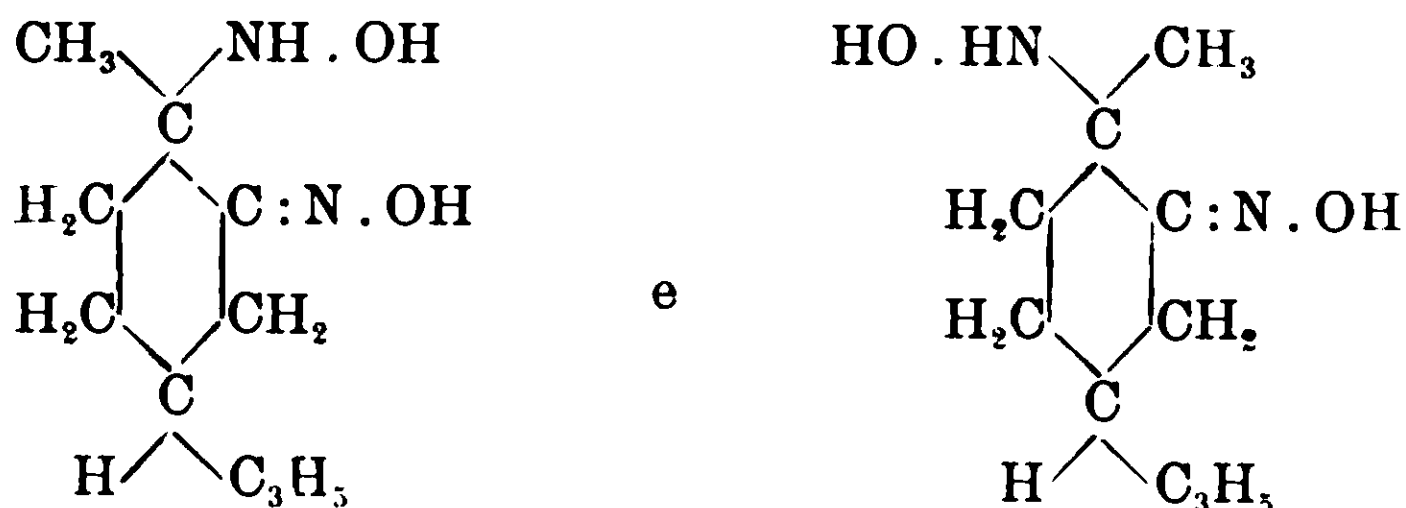
reagiscono come isonitroso composti monomolecolari, sostituendo facilmente il residuo acido con radicali azotati, per dare origine alle cosìdette nitrolammine:

$$\begin{array}{l} R_2 . C . Cl \\ \quad | \\ R \;. C : N . OH \end{array} + H_2N . R = \begin{array}{l} R_2 . C . NH . R \\ \quad | \\ R \;. C . N . OH \end{array}$$

Sinora, tra le basi, sono state cimentate l'anilina, la piperidina, la benzilmetil-, dimetil-, etil-, dietil-ammina e l'ammoniaca. Allo scopo di preparare alcune idrossilamminossime per uno studio già da qualche tempo iniziato ([1]) del loro comportamento di fronte all'acido nitroso, ho voluto ripetere con l'idrossilammina la reazione su detta. E ciò anche perchè con essa sarei giunto alla preparazione del tipo sconosciuto delle orto-idrossilamminossime, cioè

$$\begin{array}{l} R_2 . C - NH . OH \\ \quad | \\ R \;. C : N . OH \end{array}$$

dalle quali si poteva aspettare un comportamento diverso dalle comuni idrossilamminossime che si ottengono per tutt'altra via e in cui come si sa, i gruppi azotati sono a distanza α-γ.

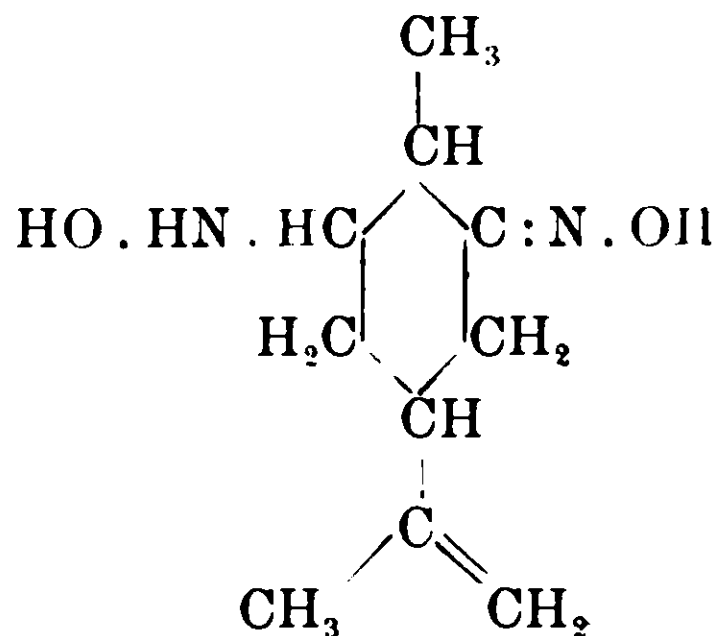
Il bisnitrosocloruro che primo ho sottoposto all'azione dell'idrossilammina è stato quello del d-limonene nelle sue modificazioni α e β, il quale costituisce un materiale facilmente accessibile. In accordo con le osservazioni di O. Wallach ([2]) e Tilden ([3]) per le reazioni analoghe (sostituzione del cloro con radicali basici o con cianogeno) ognuna delle due suddette modificazioni mi ha date, mescolate insieme, le stesse due idrossilamminossime cis-trans isomere:

$$\begin{array}{c} CH_3 \diagdown \;\; \diagup NH . OH \\ C \\ H_2C \diagup \;\; \diagdown C : N . OH \\ H_2C \diagdown \;\; \diagup CH_2 \\ C \\ H \diagup \;\; \diagdown C_3H_5 \end{array} \quad e \quad \begin{array}{c} HO . HN \diagdown \;\; \diagup CH_3 \\ C \\ H_2C \diagup \;\; \diagdown C : N . OH \\ H_2C \diagdown \;\; \diagup CH_2 \\ C \\ H \diagup \;\; \diagdown C_3H_5 \end{array}$$

e inoltre, una base monoacida $C_{10}H_{21}N_3O_3$.

([1]) Gazz. ch. it., *39*, II, 453.
([2]) L. c.
([3]) Chem. Zentr., 1905, I., 1243.

E' da notare però che delle due idrossilamminossime. qualunque sia il nitrosocloruro donde si parta. una appare sempre in quantità assai maggiore dell'altra. Essa ha potere rotatorio positivo, cioè dello stesso segno del limonene impiegato; per tal motivo, seguendo la nomenclatura adottata dal Wallach per le sue nitrolammine, la distinguerò con la lettera α dall'altra, che, naturalmente, sarà la β.

Sono entrambe sostanze bianche ben cristallizzate. solubili negli acidi e negli alcali. Riducono fortemente a freddo il liquido di Fehling. Tuttavia, qui cessa il comportamento d'idrossilamminossime, analogo, cioè, a quello dell'idrossilamminossima α-γ del carvolo (1) che è loro isomero:

```
                 CH3
                 |
                 CH
HO.HN.HC/  \C:N.OH
         |    |
      H2C\  /CH2
          CH
          |
          C
         / \\
      CH3    CH2
```

poichè, nelle ordinarie condizioni. resistono all'acido nitroso. non danno prodotti d'ossidazione. nè si condensano con le aldeidi.

Il loro comportamento singolare si manifesta ancora con un altro fatto.

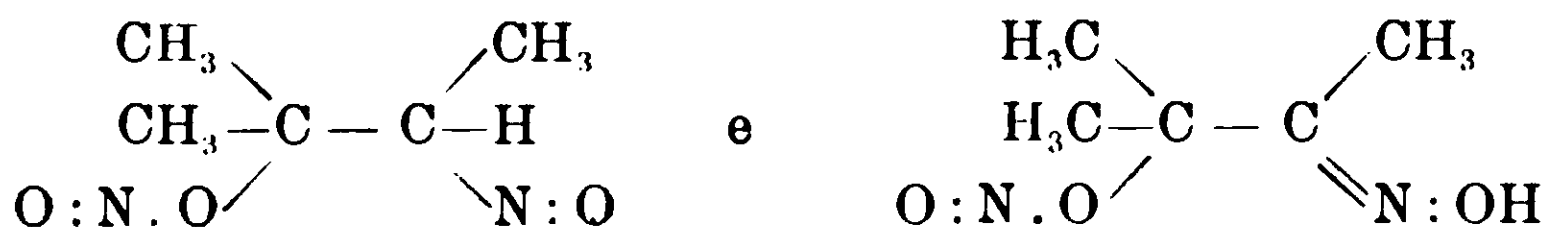
Esse, cioè, si sciolgono negli alcali trasformandosi entrambe rapidamente nel sale, decomponibile con CO^2, di *un composto isomero di egual peso molecolare.* Il nuovo prodotto, di color giallo d'oro, è ancora solubile negli acidi, però non riduce più il Fehling e, ciò che non fanno le idrossilamminossime, colora intensamente in bleu la soluzione solforica di difenilammina e in violaceo quella di fenolo. È da notare che tale isomero si forma, ma più lentamente che con gli alcali, anche per azione d'agenti diversi. Come ho detto si scioglie negli acidi; nei primi momenti la soluzione è rossa; ma per riscaldamento subito, e a freddo lentamente, il colore sparisce, e allora essa riduce il Fehling. Ciò non è dovuto a eliminazione di

(1) Harries e Mayrhofer, B., *32*, 1345.

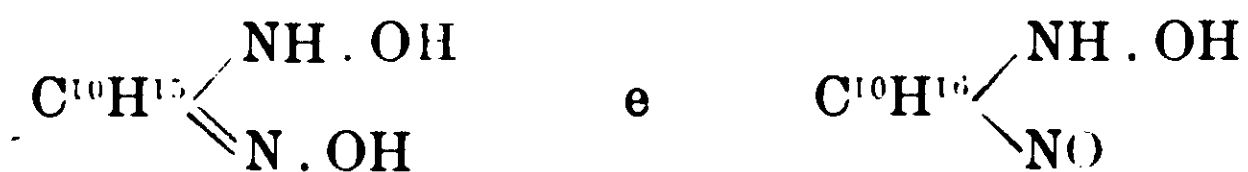
idrossilammina, ma al ripristinarsi delle idrossilamminossime. Difatti, trattando con acido cloridrico secco, una soluzione eterea del composto giallo essa subito si decolora e deposita quasi quantitativamente il cloridrato delle basi.

Com'è noto, le nitrolammine di O. Wallach non danno luogo a simili casi di isomeria. Esse si comportano normalmente come ossime e come ammine.

Però, i composti da cui derivano, i bisnitroso cloruri, bis-nitrositi e bisnitrosati, come è stato accennato in principio, possono manifestare attitudine a reagire secondo due forme isomere di struttura e cioè come nitroso- e isonitrosocomposti; anzi J. Schmidt (1) ha trovato che i nitrositi e i nitrosati dell'amilene si possono isolare nelle due forme:

$$\begin{array}{c} CH_3\diagdown \qquad \diagup CH_3 \\ CH_3-C-C-H \\ O:N.O\diagup \qquad \diagdown N:O \end{array} \quad e \quad \begin{array}{c} H_3C\diagdown \qquad \diagup CH_3 \\ H_3C-C-C \\ O:N.O\diagup \qquad \diagdown\!\!\diagdown N:OH \end{array}$$

di cui la seconda si ottiene dalla prima per azione degli alcali.

Dato quanto precede, si potrebbe pensare che una relazione analoga sussista tra le idrossilamminossime del limonene e il loro isomero giallo, vale a dire, che ad essi spettino rispettivamente le formole:

$$C^{10}H^{15}\begin{array}{l}\diagup NH.OH \\ \diagdown\!\!\diagdown N.OH\end{array} \quad e \quad C^{10}H^{16}\begin{array}{l}\diagup NH.OH \\ \diagdown NO\end{array}$$

Senonchè, il fatto che il secondo non riduce più il Fehling ed è solubile negli alcali caustici, non si accorda con l'esistenza del gruppo idrossilamminico e l'assenza di quello ossimico.

D'altra parte, per la formola di costituzione del composto stesso si potrebbe anche immaginare che i due gruppi azotati si riuniscano in un unico complesso, ciò che potrebbe avvenire in vari modi.

Mi sembra, tuttavia, prematuro scegliere fra di essi, tanto più che sul composto giallo ho già iniziato uno studio fisico-chimico, dal quale spero dedurre la sua struttura e i suoi rapporti con le idrossilamminossime. Per tanto mi riserbo tali ricerche, che ho

(1) B., *35*. 2323, 2336.

anche esteso a molte altre idrossilamminossime, da me già ricavate dai vari nitrosocloruri e nitrosati conosciuti.

PARTE SPERIMENTALE.

I nitrosocloruri α e β del d-limonene impiegati nelle presenti ricerche, furono preparati secondo il metodo di Wallach. [1] Mediante questo. come si sa, essi si ottengono assieme mescolati e con preponderanza delia modificazione α, se si fa agire il nitrito d'amile sul limonene, presente piccola quantità di acido cloridrico; e invece, con formazione quasi esclusiva della modificazione β, usando un eccesso dell'acido cloridrico. E' preferibile seguire la prima via, come quella che dà un rendimento complessivo soddisfacente. tanto più che, come si vedrà, dai due nitrosocloruri si ottengono gli identici prodotti, per azione dell'idrossilammina. A ogni modo, prima di sottoporli a quest'azione i due isomeri furono separati, approfittando della diversa solubilità in etere, e in seguito singolarmente purificati.

Azione dell'idrossilammina sull'α-nitroso cloruro del d-limonene.

Si prepara l'idrossilammina libera, sciogliendo all'ebollizione g. 27.2 del cloridrato nella quantità sufficiente d'alcool metilico e aggiungendo, sempre a caldo, una soluzione metilica di g. 9.66 di sodio; poi si raffredda fortemente, si diluisce con etere secco e infine si separa, filtrando, il cloruro di sodio, che, in tal modo. viene eliminato quasi totalmente dalla soluzione. Questa, allora, si addiziona a una soluzione di gr. 40 del nitroso cloruro in gr. 120 d'etere. Se c'è abbastanza etere la presenza dell'alcool metilico della soluzione idrossilamminica non provoca la riprecipitazione del bisnitrosocloruro, ciò ch'è sempre da evitare per non essere poi obbligati a riscaldare troppo lungamente, con formazione di prodotti mal purificabili. Nelle condizioni favorevoli, la mescolanza, che contiene per due molecole della base una di bisnitrosocloruro α, ha bisogno solo di pochi minuti di riscaldamento a b. m. Si forma un piccolo precipitato di cloridrato d'idrossilammina. Si scaccia il solvente, prima a b. m. poi a pressione ridotta e giunti a consistenza sciropposa, si riprende il residuo con po-

[1] Ann., 252, 107 e B., 28, 1311.

chissimo alcool metilico, dove si discioglie facilmente. Allora si principia a precipitare i prodotti della reazione, aggiungendo, a poco a poco, etere e separando frazionatamente i depositi cristallini. Le prime frazioni sono costituite, in gran parte, da cloridrato d'idrossilammina, il quale però, va man mano sparendo dalle successive, sino a che non si ha più che sostanza organica. A un certo momento, l'aggiunta dell'etere genera la precipitazione d'un olio, il quale, però, in molti casi si rapprende totalmente e in breve tempo in una massa cristallina. La soluzione, da cui essa si separa intanto va divenendo gialla: scacciando il solvente, lascia un residuo oleoso che non cristallizza ed è costituito da un miscuglio dei prodotti della reazione ricercati e di altri mal definibili. Per avere i primi, si addiziona acido cloridrico sciolto in etere. Così si ha un precipitato oleoso rosso arancio, il quale poi indurisce e si decolora ed è formato dalla parte utile, mentre nell'etere rimane un olio.

Tutte le frazioni di sostanza raccolte si sciolgono facilmente in acqua all'ebollizione; tuttavia, alcune lasciano indietro un piccolissimo residuo insolubile, di cui sarà detto in seguito. Con il raffreddamento, le soluzioni stesse, separano grossi cristalli prismatici e così pure le acque madri concentrate fino a metà; a maggiore concentrazione, però, cominciano a fornire un'altra sostanza in cristalli laminari.

I grossi cristalli prismatici formano il prodotto principale; le varie frazioni raccolte non presentano differenze nell'aspetto nel punto di fusione, ch'è per tutte 142° e nel potere rotatorio. Per quest'ultimo dato, riporto le determinazioni eseguite sulla prima e sull'ultima frazione.

1ª Concentrazione della soluzione acquosa 12.20 %; temperatura 27°; lunghezza tubo mm. 100; deviazione letta − 4°,30:

$$[\alpha]_D = -35,20$$

2ª Concentrazione della soluzione acquosa 11,80 %; temperatura 27°: lunghezza tubo mm. 100; deviazione letta − 4°.16.

$$[\alpha]_D = -35°.30$$

Appartengono quindi ad un'unica sostanza. Una determinanazione di cloro dà: sost. gr. 0,2545; Cl gr. 0,03588. Calcolato per $C^{10}H^{16}N^2O^2.HCl.H^2O$: Cl 14,04; trovato: Cl 14,10.

Seccata su acido solforico nel vuoto sino a peso costante (il che si ottiene lentamente) la sostanza perde una molecola d'acqua e allora fonde a 153° in un liquido rosso che tosto sviluppa gas. L'analisi completa dopo tale essiccamento è la seguente:

I. Sost. g. 0.2884: CO^2 gr. 0,5372; H^2O gr. 0,2124.

II. Sost. gr. 0,2798: N cc. 27,7 a 10° e 766.8 mm.

III. Sost. gr. 0,2031: Cl gr. 0,0307.

Calc. per $C_{10}H_{18}N_2O_2$.HCl: C 51,12; H 8.17; N 11.96; Cl 15,10.

Trovato %: C 50,80: H 8,18; N 11,96; Cl 15,12.

Il cloridrato è solubile in acqua per circa il 50 % all'ebollizione, e altresì assai solubile in alcool etilico o metilico. Riduce istantaneamente a freddo il Fehling. La sua soluzione reagisce acida e anche se fatta bollire lungamente rimane inalterata; trattata con carbonati alcalini mette in libertà la base che sarà in seguito descritta. Il suo comportamento e i dati analitici fanno concludere ch'esso è il cloridrato di una delle idrossilaamminossime ricercate.

La sostanza che si ottiene concentrando fortemente le acque madri di quella precedentemente descritta. si presenta in aghi o prismi appiattiti e fonde decomponendosi, circa, a 212°. È solubilissima anche a freddo in acqua e in alcool e si purifica malagevolmente. Dà all'analisi:

I. Sost. gr. 0,2060; Cl gr. 0,0291.

II. Sost. gr. 0,1303; N cc. 19 a 26° e 755 mm.

Calc. per $C_{10}H_{20}N_3O_3 + HCl$: Cl 13,61; N 15,72.

Trovato %: Cl 14.22; N 16.07.

Potere rotatorio — Conc. della soluz. acquosa 4,06 %; temperatura 27°; lung. tubo mm. 100; deviazione letta — 2°.35.

$$[\alpha]_D = -57°,88$$

Non riduce il liquido di Fehling a freddo e appena appena all'ebollizione. La sua soluzione acquosa trattata con carbonato sodico separa una base triazotata. di cui dirò in seguito.

Riassumendo, per azione dell'idrossilammina sull'α-introsocloruro del limonene, come prodotto principale si ottiene, quasi totalmente allo stato di cloridrato, una delle due idrossilamminossime cis-trans isomere prevedibili. L'altra trovasi invece allo stato libero ed è rappresentata da una piccola quantità di sostanza, che si è

detto accompagnare il cloridrato rammentato, da cui si separa perchè insolubile in acqua, e che ha il comportamento della base corrispondente al cloridrato stesso. Oltre a questi corpi si forma il cloridrato di una base triazotata della formula $C^{10}H^{21}N^3O^3$.

Azione dell'idrossilammina sul β-nitrosocloruro del d-limonene.

Si sospende una molecola di β-nitrosocloruro in una soluzione alcoolico-eterea, preparata com'è innanzi indicato, di due molecole d'idrossilammina e si riscalda a b. m.; allora esso. di per sè insolubile. si scioglie man mano che viene attaccato. Ottenuta la soluzione, si procede col metodo descritto per il caso del nitrosocloruro α. I risultati sono identici; il prodotto principale è costituito dal cloridrato dell'idrossilamminossima sopra menzionato, il quale cristallizzato dall'acqua fonde a 142° e dà

Potere rotatorio — Concentr. della soluz. acquosa 7,61 %; temp. 17°; lung. tubo 100 mm.; deviaz. letta — 2.67.

$$[\alpha]_D = -35,01$$

Inoltre. sempre in piccolissima quantità, si trovano gli altri prodotti già descritti.

Idrossilamminossima (α).

E' la base corrispondente al cloridrato p. f. 142°. e si ottiene trattando con carbonato di sodio le soluzioni concentrate a caldo del medesimo. Il precipitato cristallino che si forma. viene raccolto dopo raffreddamento e lavato *bene* con acqua. Allora sciolta in alcool metilico e diluendo con acqua si separa. per successivo svaporamento in grossi cristalli prismatici, incolori, che riscaldati in tubicino rammolliscono verso 145° e si decompongono a 150°.

Essa è solubile in acqua a caldo con reazione alcalina; abbastanza solubile in alcool e in etere anche a freddo. insolubile in benzolo. Seccata su acido solforico nel vuoto dà all'analisi:

I. Sost. gr. 0.1248; CO^2 gr. 0.2771; H^2O gr. 0,1044.

II. Sost. gr. 0.1539; N cc. 19,5 a 25° e 758,5 mm.

Calcolato per $C_{10}H_{18}N_2O_2$: C 60,52; H 9,10; N 14.16.

Trovato %: C 60,55; H 9.30; N 14,10.

Peso molecolare - Con il metodo crioscopico: acido acetico

gr. 15; sost. gr. 0.2066 abbassamento 0°,307; peso molecolare tro vato 175, calcolato 198.

Potere rotatorio — Conc. della soluz. in alcool a 96°. 5.31 %; temp. 27°; lung. tubo 100 mm.; deviazione letta + 0°.95.

$$[\alpha]_D = + 17,73$$

Si ripete il fatto osservato da Waliach per le sue nitrolammine. che, cioè, il potere rotatorio della base è di segno contrario a quello del cloridrato; siccome poi. la base è dello stesso segno del limonene impiegato per la preparazione dei nitrosocloruri, seguendo la nomenclatura adottata dal suddetto A., essa sarà da distinguersi con la lettera α.

L'idrossilamminossima è solubilissima negli acidi e alcali diluiti; le soluzioni in questi ultimi divengono, quasi istantaneamente, di color giallo. Riduce a freddo il liquido di Fehling; non colora le soluzioni solforiche di fenolo o di difenilammina.

Non si riesce a farla condensare con l'aldeide nitrobenzoica.

Trattando una soluzione acquosa del sale con nitrito sodico, l'acido nitroso si sviluppa senza reagire.

Sciolta in acido solforico al 10 % non si ossida. per aggiunta di bicromato potassico.

Idrossilamminossima β?

Come è stato accennato, insieme con i cloridrati della idrossilamminossima α e della base $C_{10}H_{21}N_3O_3$ si separa una piccolissima quan tità di una base che ha il medesimo comportamento della idrossilamminossima predetta; cioè, riduce a freddo il Fehling e si scioglie negli alcali colorando le soluzioni in giallo, ecc. Ne differisce, però, perchè è poco solubile in alcool, da cui si può cristallizzare, ed è quasi affatto insolubile in etere. Fonde decomponendosi a 173°. Dà un cloridrato che fonde a 152°. Per la scarsissima quantità non fu potuta studiare completamente; tuttavia, per quanto è detto innanzi del suo comportamento, è da ritenere come l'idrossilamminossima β.

Isomero giallo.

L'idrossilamminossima α si conserva inalterata allo stato solido, e, per qualche tempo, anche in soluzione purchè sia ben

pura. Ma, specialmente in soluzione alcoolica, in presenza di piccole quantità di sali, si trasforma con rapidità in una sostanza gialla, meno solubile. Così, quando si va per cristallizzare dall'alcool acquoso la base liberata dal cloridrato mediante carbonato sodico, senza averla, prima, accuratamente lavata, le soluzioni si colorano in giallo arancio e depositano il nuovo prodotto.

La trasformazione avviene istantaneamente mediante gli idrati alcalini: difatti l'idrossilamminossima pura vi si scioglie, colorando in giallo la soluzione, la quale in breve tempo perde la proprietà di ridurre il Fehling e allora, per azione dell'anidride carbonica, separa una bella sostanza gialla in minuti cristalli. In generale essa si ottiene tutte le volte che si cimenta l'idrossilamminossima con qualche reattivo.

Si scioglie abbastanza, a caldo, in alcool, da cui con il raffreddamento si ha in bei prismi giallo d'oro; poco solubile in etere, meno assai in benzolo, insolubile in ligroina. Fonde, decomponendosi tumultuosamente a 167°,5.

Analisi — I. Sost. gr. 0,2334; CO^2 gr. 0,05205; H^2O gr. 0,1914.

II. Sost. gr. 0,1282: N cc. 16,8; a 23°,5 e 759 mm.

Calc. per $C_{10}H_{18}N_3O_2$: C 60,52; H 9,10; N 14,16.

Trovato: C 60,82; H 9,35; N 14,60.

Peso molecolare — Con il metodo crioscopico: acido acetico gr. 15,00; sostanza gr. 0,4427; abbassamento 0°,560; peso molecolare trovato 205; calcol. 198. Con il metodo ebullioscopico (secondo Landsberger-Ribber): alcool gr. 20,60; sost. gr. 0,9944: innalzamento 0°,251; peso mol. trovato 216.

Il suo comportamento chimico è il seguente. Non riduce il liquido di Fehling; colora intensamente in bleu l'acido solforico con difenilammina e in violaceo l'acido solforico e fenolo. Oltre che negli alcali, si discioglie negli acidi, le cui soluzioni a freddo colora in rosso, mantenendovisi per qualche tempo inalterato. Con il riposo o per riscaldamento esse si scolorano, e allora riducono istantaneamente il Fehling, e svaporate lasciano cristallizzare il sale dell'idrossilamminossima originaria.

Trasformazione dell' isomero giallo nell' idrossilamminossima x. — L'azione degli acidi sul composto giallo fu particolarmente studiata per l'acido cloridrico secco e al fine di seguire le diverse fasi che precedono la trasformazione.

Gr. 5 di sostanza si disciolgono in 400-500 cc. d'etere secco; indi si aggiunge etere carico d'acido cloridrico. Si forma subito un precipitato oleoso rosso vivo, che però tosto incomincia a indurire e a scolorarsi sino a divenire una massa cristallina appena giallognola. La soluzione eterea rimane a sua volta di color giallo chiaro. Il precipitato raccolto. lavato con etere secco, e tenuto in essiccatore nel vuoto sino a peso costante, ammonta a circa gr. 5. Dalla soluzione eterea. per svaporamento spontaneo. si ottiene circa gr. 1 di una nuova sostanza in cristalli gialli. lucenti. La frazione principale. cristallizzata dall'acqua, si manifesta per il cloridrato dell'idrossilamminossima α. Difatti fonde a 142°, e una sua soluzione acquosa al 9.86 $^0/_0$, osservata a 27° in un tubo lungo 100 mm., mostra una rotazione di $-3^0.50$ da cui:

$$[\alpha]_D = -35^0.30.$$

Analisi. — Sost. gr. 0.2941: Cl gr. 0,04146: Calc. 14,04: trovato 14.09.

Decomposto con carbonato sodico fornisce l'idrossilamminossima α che. a sua volta. si trasforma nel composto giallo.

La sostanza in prismi gialli che. come ho detto. si forma insiéme al cloridrato su detto. si decompone. invece, esplodendo a 130°; e, allo stesso modo del prodotto da cui deriva, colora in azzurro intenso la soluzione solforica di difenilammina. La sua composizione, però, corrisponde a un prodotto d'addizione del composto giallo con due molecole di acido cloridrico; difatti:

I. Sost. gr. 0.2641: Cl gr. 0,06954.

II. Sost. gr. 0.1927: N cc. 18.7 a 15° e 756 mm.

Calc. per $C^{10}H^{20}O^2N^2Cl^2$: Cl 26,14; N 10.35

Trovato $^0/_0$: Cl 26.33; N 10.63.

Il composto si altera lentamente. se abbandonato allo stato solido, e assai rapidamente per riscaldamento con alcool, nel quale è solubilissimo. Stabile a freddo di fronte agli alcali in cui a differenza della sostanza madre, non si discioglie. Da esso, trattato ulteriormente con acido cloridrico in soluzione eterea, non si ottiene l'idrossilamminossima, quindi non è un prodotto intermedio nel ritorno dell'isomero giallo alla idrossilamminossima stessa.

Base $C^{10}H^{21}N^{3}O^{3}$

Se si tratta con carbonato sodico la soluzione acquosa del cloridrato p. f. 212°, il quale, come si è detto, accompagna in piccola quantità il prodotto principale fus. 142°. si separa una massa gelatinosa. Riscaldando, però, questa si discioglie e allora lasciando concentrare lentamente, si ottiene un deposito di cristalli prismatici incolori.

Allo scopo d'allontanare il sale inorganico, che a causa della forte concentrazione a cui devesi arrivare, si separa insieme con tale prodotto, si scioglie questo in alcool assoluto, dov'è abbastanza solubile, si aggiunge un po' d'etere. si filtra e al filtrato si addiziona ancora etere. Così si ha un precipitato cristallino, che raccolto e tenuto nel vuoto fino a peso costante, fonde decomponendosi, verso 210°. E' solubile in acqua con reazione alcalina e in alcool; quasi insolubile in etere e in benzolo.

Analisi — I. Sost. gr. 0,1067; CO^{2} gr. 0,2025; HC^{2} gr. 0,0919, II. Sost. gr. 0,1099: N cc. 18,2 a 24° e 761,5 mm.

Calcolato per $C^{10}H^{21}N^{3}O^{3}$: C 51,87; H 9,16; N 18,20.

Trovato: C 51,76; H 9,54; N 18,59.

Come si vede, la composizione è quella di un prodotto d'addizione dell'idrossilamminossima con l'idrossilammina. Tuttavia il composto, poco in accordo con tale ipotesi, riduce appena il Fehling per riscaldamento. Dà sali mono acidi.

Cagliari, Istituto di Chimica generale dell'Università, ottobre 1909

Sulla trasformazione della calciocianamide nel terreno agrario.

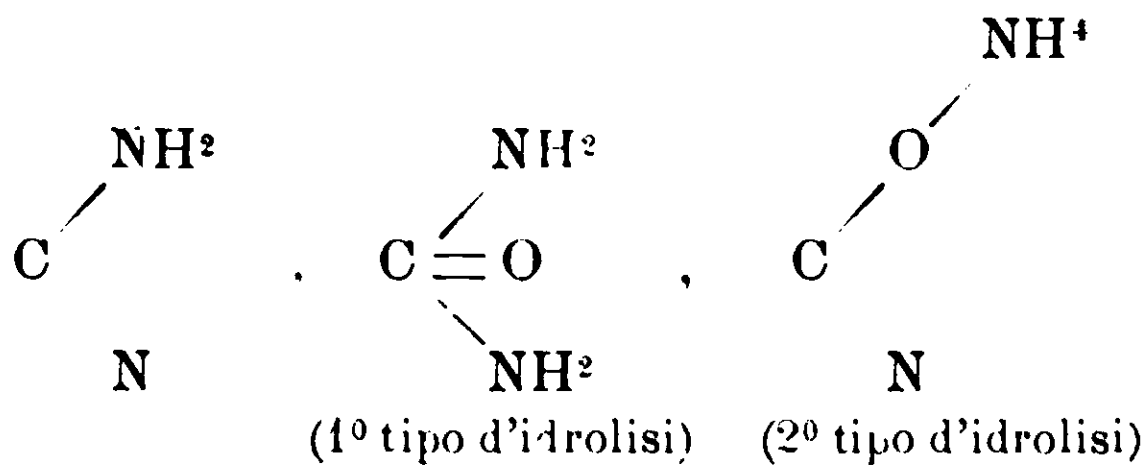
Nota III di C. ULPIANI.

Alcuni mesi dopo la pubblicazione in questa Gazzetta del mio lavoro « Sulla pretesa fermentazione della cianamide » (¹) è com-

(¹) C. Ulpiani — Evoluzione chimica e biochimica della calciocianamide nel terreno agrario (Nota I), Rendiconti Soc. Chimica di Roma, n. 4 (1906).
C. Ulpiani — Sulla pretesa fermentazione ammoniacale della cianamide (Nota II), Gazz. chim. ital., XXXVIII, p. II (1908).

parsa una III a nota di Löhnis (1) sull'argomento, in cui egli definitivamente riconosce che « una diretta azione dei batteri sulla cianamide, in accordo colle esperienze di Ulpiani, non è possibile. Se nelle soluzioni di calciocianamide è presente una flora caratteristica di kalkstikstoff-batteri, ciò ha la sua spiegazione in questo che tali specie di batteri sono relativamente poco sensibili di fronte all'azione velenosa della cianamide e dei cianati ». Inoltre, in questo medesimo lavoro, per spiegare la trasformazione agraria della cianamide egli è pure d'accordo con me circa il meccanismo di trasformazione; soltanto, mentre io ammetto l'idrolisi diretta della cianamide in urea, egli sostiene, che il primo prodotto dell'idratazione è il cianato d'ammonio, che poi per trasposizione molecolare diventa urea.

E qui, di passaggio, mi sia permesso far notare come il processo che dalla cianamide va all'acido cianico debba essere considerato piuttosto come un processo d'ossidazione che d'idratazione e che, per quanto io mi sappia, una ossidazione diretta e completa della cianamide ad acido cianico, per lo meno nelle condizioni offerte dal terreno agrario, non è stata finora realizzata. Tutte le idrolisi della cianamide finora realizzate conducono all'urea direttamente senza formazione intermediaria di cianato di ammonio: anzi, sia in presenza di acidi come di basi la stessa esistenza del cianato d'ammonio non è possibile formandosi nel primo caso acido cianico libero, nel secondo caso cianato della base idrolizzante, sicchè non potendosi formare cianato d'ammonio, viene in tali condizioni a mancare la materia prima per la trasposizione molecolare proposta dal Löhnis. Certamente, malgrado che il Nef abbia dimostrato l'alto potere additivo dei nitrili per l'acqua, può immaginarsi un'idrolisi della cianamide diversa da quella (primo tipo d'idrolisi) che interessa il triplo legame nitrilico fra C e N; e che quindi conduce direttamente all'urea, ossia può immaginarsi un'idrolisi (secondo tipo d'idrolisi) che avvenga fra C e amidogeno.

(1° tipo d'idrolisi) (2° tipo d'idrolisi)

(1) F. Löhnis und R. Moll. — Ueber di Zersetzung des Kalckstickstoff III. Centr. f. Bact II. Abth. XXII Baud. 1908, p. 254.

ma in questo caso si formerà il sale ammonico dell'acido cianico normale, che conserva integro il legame nitrilico e non già il sale ammonico della carboimide $CO = N = NH_4$ capace di subire la trasposizione molecolare di Wöhler.

A parte questa divergenza, non certo fondamentale, le idee attuali di Löhnis circa la trasformazione della cianamide nel terreno agrario concordano ora perfettamente con quelle da me sostenute nel mio precedente lavoro. Sorprendentemente però egli afferma nella sua terza comunicazione, che la teoria della fermentazione ammoniacale della cianamide non è sua mentre tutti coloro, che si sono occupati dell'argomento, sono unanimi nel conferirgliene la paternità.

Per impedire che la giovine letteratura della cianamide diventi quanto mai oscura e complicata, è bene chiarire tale questione. Agrariamente è assodato che la cianamide, dannosa per se stessa alla vegetazione, si trasforma nel terreno agrario rapidamente in carbonato d'ammonio. Qual'è il meccanismo di questa trasformazione? Il Löhnis isolò alcuni batteri denominandoli Kalkstickstoffzersetzer, Cyanamidzersetzer, Cyanamidspaltende, i quali, messi a contatto col kalkstickstoff, ne trasformano la cianamide in carbonato d'ammonio e tutti gli sperimentatori, me eccettuato, accettarono la conclusione finale delle sue ricerche, che cioè la decomposizione della cianamide nel terreno agrario avvenga per attività di determinate specie batteriche isolabili e coltivabili.

In seguito nei suoi lavori successivi (1906-1908) il Löhnis riconosceva che una soluzione di calciocianamide preparata a fredd e filtrata per Chamberland non è minimamente decomposta dai bacteri, che soltanto per un processo fisico-chimico la cianamide si trasforma e che soltanto su i suoi prodotti di trasformazione agiscono i bacteri ammonizzando

Questo modo di vedere del Löhnis è identico a quello da me sostenuto nel primo lavoro del 1906 con queste parole: « La calciocianamide, prodotto per sè inattaccabile dai batteri, deve nel terreno subire necessariamente una trasformazione, dando origine per via puramente chimica a qualche altro prodotto fermentiscibile e quindi capace di essere mineralizzato in carbonato d'ammonio » (*a*).

(*a*) Il Perotti nella sua memoria presentata all'ultimo Congresso di Chimica applicata tenuto in Loudra afferma che io ho, nella mia prima pub-

Per spiegare poi tale suo cambiamento di vedute il Löhnis afferma che nel suo primo lavoro egli ha espressamente lasciato da parte il lato chimico fisico della questione essendosi soltanto interessato della produzione dell'ammoniaca, dimostrando che questa produzione è dovuta ai batteri. In altre parole il fenomeno agrario della scomposizione della cianamide nel terreno agrario va considerato sotto due aspetti, come svelenamento del terreno agrario (scomparsa della cianamide, sostanza velenosa per le piante) e come produzione di ammoniaca (formazione di una sostanza assimilabile delle piante): ora il Löhnis nel suo primo lavoro avrebbe considerato il fenomeno non « in toto » ma solo da questo secondo punto di vista e, poichè gli agenti di produzione d'ammoniaca sono i batteri, avrebbe a ragione sostenuto che nella trasformazione agraria del kalkstickstoff la cianamide è ammonizzata per opera dei bacteri.

Effettivamente la tecnica del Löhnis è sempre e soltanto consistita in confronti fra determinazioni d azoto ammoniacale e determinazioni d'azoto totale, nè mai egli si è occupato di seguire con determinazioni di azoto cianamidico la diminuzione del titolo di cianamide nei suoi sostrati; quindi le sue spiegazioni possono essere accettate, ma egli deve ritirare le denominazioni da lui create di batteri: kalkstickstoffzersetzer, cyanamidspaltende, cyanamidzersetzer, ecc. La ragione di ciò è ovvia. I comuni saccaromiceti ad es. decompongono il glucosio e lasciano inalterato l'amido: ora in alcun modo essi possono essere denominati fermenti dell'amido sotto il pretesto che il glucosio è un prodotto d'idrolisi dell'amido. Così non possono chiamarsi fermenti della cianamide i batteri che non l'attaccano, ma solo ne decompongono i prodotti di trasformazione chimica.

In modo affatto analogo al Löhnis si è comportato il Perotti

blicazione, recisamente negato la possibilità dell'intervento dei microrganismi nella evoluzione della calciocianamide, mentre nella seconda sono stato costretto ad ammetterlo. Per chi legga attentamente il sopracitato periodo, tolto dalla mia prima comunicazione, apparirà come l'asserzione del Perotti sia infondata. Si noti che questo medesimo periodo è stato riportato testualmente nella prima pagina del mio secondo lavoro e posso riportarlo e sottoscriverlo anche in questa terza nota, perchè esso rappresenta ancora, con chiarezza e fedeltà, le mie idee sull'argomento.

dopo la pubblicazione della mia seconda Nota. In un suo studio critico sulle cianamide ([1]), esposto all'ultimo Congresso di Chimica applicata di Londra, egli, che finora era stato un sostenitore convinto della teoria, secondo la quale la cianamide verrebbe attaccata dai batteri, precisamente nel suo legame nitrilico, rinnega completamente le opinioni da lui espresse nei numerosi suoi precedenti lavori senza però esporre le sue nuove vedute in proposito, che dichiara differenti da quelle del Löhnis e dalle mie e di cui si riserva la esposizione dopo che avrà espletato gli studi che ha in corso. Così, attualmente, fra quanti si sono occupati del meccanismo di trasformazione della cianamide, è rimasto solo (*b*) il Kappen a sostenere, che la cianamide si trasforma nel terreno agrario per opera dei microrganismi e in una sua recente pubblicazione ([2]) egli ha portato un contributo oltremodo importante a sostegno della sua tesi, essendo riuscito a coltivare in condizioni speciali dei microrganismi capaci di far scomparire la reazione della cianamide dai liquidi di coltura.

([1]) R. Perotti — Staz. sper. ital., vol. 42, p. 528.

([2]) Kappen — Centr. f. Bact., II Abth., Bd. 24, p. 382.

(*b*) Nel lavoro sopracitato il Kappen, facendo la letteratura dell'argomento, dopo avere accennato all'avvenuto accordo fra le vedute di Löhnis e le mie si esprime così: « Im Gegensatze zu den Anzichten dieser beiden Forscher (Löhnis e Ulpiani) ist von Perotti und mir die Ansicht geaussert werden, dass Cyanamid durch Bacterien zersetzt werden könnte ». Evidentemente, scrivendo che il Perotti è stato insieme a lui il principale sostenitore della decomposizione bacterica della cianamide, il Kappen ignorava che all'ultimo Congresso di Chimica applicata, tenuto in Londra, il Perotti non soltanto ha accettato le mie vedute sulla influenza delle proprietà fisiche e chimiche del terreno nella trasformazione della cianamide, ma ha colla massima recisione sostenuto di non aver mai ammessa la decomposizione bacterica del kalkstickstoff affermando « di aver ripetuto più volte che la cianamide non fermenta », « che non esistono specie. che esercitano su di essa un'azione caratteristica », e « che egli si levò subito contro le conclusioni del Löhnis a combatterle apertamente per il primo con una ormai vecchia pubblicazione ». Non volendo intervenire più oltre in questa curiosa questione fra il Kappen e il Perotti (è invero strano, che contemporaneamente escano due pubblicazioni, in una delle quali dal Kappen si afferma essere stato il Perotti il principale sostenitore di una teoria, mentre nell'altra lo stesso Perotti dichiara di essere stato sempre il più deciso avversario della medesima), mi limito a riportare le conclusioni della prima comunicazione fatta dal Perotti dopo la comparsa del primo lavoro del Löhnis « Collimano i miei risultati in linea generale con quelli del Dott. Löhnis di Lipsia dimostrando per altra via, che alcune forme bacteriche hanno la capacità di scomporre il legame nitrilico — $C \equiv N$ » (Rend. Soc. Ch. di Roma, febbraio 1905).

Sul significato delle esperienze del Kappen mi sia qui permesso di fare alcune osservazioni.

Gli studi sul kalkstickstoff sono riusciti particolarmente istruttivi in ordine alla t cnica bacteriologica, in quanto hanno dimostrato, per le sostan e non stabili, l'assoluta necessità di controllare la composizione dei liquidi culturali dopo la sterilizzazione. Io ho potuto dimostrare come la velocità di trasformazione della cianamide, lentissima quando essa è in soluzione pura, sia grandemente accelerata dalla presenza della calce specialmente a caldo, sicchè è impossibile sterilizzare una soluzione di calciocianamide senza che questa si trasformi completamente, mentre nna soluzione di cianamide (o di calciocianamide, in cui precedentemente la calce sia stata precipitata dall'anidride carbonica) può essere benissimo sterilizzata come ha fatto il Kappen in questo suo ultimo lavoro. Così pure ho posto in rilievo come basi ed acidi non influenzino soltanto la velocità, ma anche la natura della trasformazione, cosicchè, mentre la calce trasforma la cianamide in urea e dicianodiamide, le basi e gli acidi forti come la potassa e l'acido solforico la idrolizzano in urea completamente senza traccia alcuna di dicianodiamide, e le basi deboli come l'ammoniaca e la magnesia la polimerizzano completamente in dicianodiamide senza traccia alcuna di urea ([1]).

Ora la cianamide non è soltanto un edifizio molecolare labile capace d'idrolizzarsi e di polimerizzarsi in presenza di speciali elettroliti, ma è una sostanza dotata di forti affinità chimiche, di grande facilità di reagire. E' nota infatti la istantaneità con cui alla temperatura ordinaria la cianamide addiziona idrogeno solforato. Se, ad es., immaginiamo un sostrato, in cui sia in atto una fermentazione capace di produrre idrogeno solforato e aggiungiamo cianamide al sostrato, la cianamide si combinerà all'idrogeno solforato mano mano che questo verrà prodotto dai batteri, si formerà tiourea e la reazione della cianamide scomparirà dalla soluzione. Nessuno potrà qui sostenere, che la cianamide scompaia dalla soluzione per attività dei batteri perchè nel nostro caso l'opera dei bacteri si limita alla semplice produzione dell'idrogeno solforato, il quale poi per suo conto, affatto indipentemente dai

([1]) C. Ulpiani — II Nota.

batteri, per sola virtù di affinità chimica, si combina, colla cianamide per formare tiourea.

In un campo pieno di sorprese dal punto di vista della tecnica, quale si è dimostrato finora il kalkstickstoff, è quindi sempre necessario porre in questione la possibilità di un eventuale combinazione della cianamide con qualche prodotto presente e formantesi nel liquido in fermentazione. Ciò è necessario per le speciali attitudini chimiche della cianamide. E, invero, il Kappen si è giustamente preoccupato di questa eventualità ed ha impiantato esperienze preliminari sull'azione dell'ammoniaca e degli acidi organici nei suoi liquidi cianamidati nel dubbio, che nei suoi sostrati contenenti brodo di carne e innestati con batteri si formasse ammoniaca per fermentazione, che nei suoi sostrati con glucosio innestati con muffe si producessero acidi organici, e che questa ammoniaca e questi acidi organici fossero in grado d'idrolizzare la cianamide per loro conto, sicche la idrolisi della cianamide non fosse da attribuire ad un atto vitale, ma ad agenti chimici, quali l'ammoniaca e gli acidi organici prodotti dalla fermentazione. Concordemente ai risultati già pubblicati dalle mie esperienze in proposito, egli trova che a freddo l'idrolisi della cianamide sotto l'influenza dell'ammoniaca e degli acidi organici procede con estrema lentezza e con ciò conclude senz'altro, che la reazione della cianamide scompare dalle sue culture, perchè la cianamide è direttamente ammonizzata dai batteri.

Or bene a me sembra, che questa conclusione del Kappen sia per lo meno affrettata, perchè la cianamide può scomparire dal liquido di coltura non soltanto per idrolisi o per polimerizzazione, ma anche per un meccanismo tutto affatto diverso, ossia per combinazione chimica, in rapporti stechiometrici, della cianamide con un prodotto del ricambio materiale del microrganismo coltivato. E nota, ad es., la proprietà che ha la cianamide di combinarsi con gli amidoacidi dando prodotti di addizione ben definiti e cristallizzati. Io ho messo in una bevuta gr. 4,2 di cianamide e gr. 7,5 di glicocolia sciolti in 250 cmc. di acqua e in presenza di una traccia di ammoniaca: dopo due giorni alle pareti del recipiente aderivano già i cristallini brillanti del prodotto di addizione, ossia della glicociamina formatasi e dopo altri due o tre giorni si aveva al fondo una vera crosta di cristalli, mentre la reazione della cia-

namide era completamente scomparsa dal liquido. Tutti gli amido-acidi danno con la cianamide a freddo, senz'altro analoghi prodotti, ossia i corrispondenti acidi guanidinici. Se dunque immaginiamo un sostrato contenente cianamide e una qualsiasi sostanza proteica e lo innestiamo con una delle tante specie batteriche capaci di idrolizzare le sostanze proteiche negli amidoacidi che le costituiscono, noi avremo che mano mano che gli acidi amidati si libereranno dalla molecola proteica saranno subito addizionati dalla cianamide e che la reazione di questa scomparirà dal liquido per causa puramente chimica e non per un atto vitale. Il batterio che il Kappen ha coltivato in brodo preparato da estratto di carne potrebbe benissimo far scomparire la cianamide con tale meccanismo di azione.

In modo affatto analogo può interpretarsi la scomparsa della reazione della cianamide nei liquidi culturali del Kappen (glucosio 1 %, fosfato potassico 0,05 %, cianamide 0,04 %) innestato con muffe. In questo caso può entrare in giuoco la grande facilità con cui la cianamide si combina con le aldeidi, formando i noti prodotti di condensazione del tipo R — CH : N — CN. Basta dunque ammettere che nel corso di una fermentazione ifomicetica il glucosio venga depolimerizzato perchè si abbiano le condizioni necessarie per la combinazione della cianamide con le aldeidi e per la scomparsa della sua reazione. Invero il Kappen ha trovato due muffe capaci di distruggere la cianamide, una non ancor bene bene classificata e che sembra essere un cladosporium e il penicillum brevicaule di cui invece si conosce molto bene la biologia per gli estesi studi che sopra tutto il Gosio (¹) ha fatto in ordine alla sua proprietà di crescere su sostrati arsenicali. Ora il penicillum brevicaule, secondo il Gosio, forma per l'appunto composti aldeidici dal glucosio.

Esperienze preliminari, che io ho impiantate in questi ultimi giorni, quando questo lavoro era già ultimato, con colture di penicillum brevicaule, cortesemente inviatemi dal Gosio e dal Kappen, mi fanno ritenere come molto probabile che la cianamide scompaia dalle soluzioni innestate con tale muffa non perchè venga

(¹) B. Gosio — Studio sulla bioreazione dell'arsenico tellurio e selenio, Roma, Tip. Mantellate, 1907.

direttamente idrolizzata in urea o carbonato d'ammonio, ma perchè si oombini con un qualche prodotto del ricambio materiale della muffa. Infatti, mentre il penicillum brevicaule è capace di idrolizzare l'urea in carbonato d'ammonio, le soluzioni di cianamide innestate con tale muffa danno luogo ad una insignificante produzione d'ammoniaca. Questo comportamento è inesplicabile colla ipotesi di una idrolisi della cianamide.

Del resto, anche ammettendo che la cianamide scompaia, perchè entra in combinazione con un prodotto del metabolismo della muffa, io non intendo escludere che un tale processo di combinazione sia in qualche maniera connessa con la vita del microrganismo. Il penicillum brevicaule coltivato in presenza di composti arsenicali ha la proprietà di allontanare dalle colture l'arsenico sotto forma di un composto gassoso (tetraetil-diarsina del Biginelli) (¹); non è quindi del tutto inverosimile che anche di fronte ai derivati del cianogeno la muffa in parola possa porre in azione un analogo meccanismo di difesa producendo sostanze capaci di neutralizzare la tossicità della cianamide e che la presenza della cianamide agisca come uno stimolo per la produzione della sostanza neutralizzante, come avviene nel caso delle tossine e delle antitossine. In questo caso il fenomeno non sarebbe di ordine puramente chimico, ma rientrerebbe nel dominio della biologia. Solo ulteriori ricerche potranno chiarire l'oscuro processo.

Qualunque sia l'interpretazione da darsi a queste esperienze interessantissime dal punto di vista della chimica delle fermentazioni, io debbo qui, sopratutto far rilevare che i risultati ottenuti dal Kappen non possono in alcun modo essere applicati alla spiegazione della trasformazione agraria del kalkstickstoff. L'andamento di tale fenomeno, quale risulta dalle esperienze che saranno esposte in questo lavoro, pone fuori ogni dubbio che la calciocianamide nelle condizioni naturali e concrete offerte dal terreno agrario è trasformato per un meccanismo d'ordine puramente fisico-chimico affatto indipendente dalla vita microrganica del suolo.

(¹) Biginelli — Rend. Acc. Lincei, vol. IX, II sem., serie V, fasc. 6 e 7, (1900).

Caratteristiche del fenomeno.

In questa prima serie di ricerche io ho cercato di studiare le caratteristiche essenziali del processo di trasformazione, che subisce il kalkstickstoff a contatto del terreno agrario.

E' nota la grande velenosità di una soluzione di calciocianamide e cianamide di fronte alle piante. Se in una soluzione di cianamide al 0,017 % si immergono piantine ad es. di frumento, esse in pochi giorni avvizziscono e si seccano e se si tolgono queste piantine e si sostituiscono con altre in pieno vigore, queste muoiono alla lor volta e così di seguito per molte volte. Il limite di velenosità da me trovato per una soluzione di cianamide è di pochi decimi di milligrammi per cento grammi di soluzione. Ancora maggiore è la velenosità della cianamide di fronte ai semi e basta immergerli per poche ore, in soluzioni diluite di cianamide perchè essi perdano completamente il potere di germogliare. Riporto in proposito la seguente esperienza.

Esperienza I — Azione della cianamide sulla germinazione — N.° 400 semi di frumento Puccinara, del peso complessivo di gr. 18,65 sono stati messi in un bicchiere e ricoperti con 25 cmc. di una soluzione di cianamide al 2 %. Dopo 18 ore di sommersione si è versato sopra un filtro tutto il contenuto dei bicchiere lavando accuratamente e raccogliendo il filtrato, in cui una determinazione di cianamide svelò la presenza di gr. 0,0378 di cianamide. Poichè nei 25 cc. di soluzione impiegata per sommergervi i semi erano contenuti gr. 0,0500 di cianamide, soltanto gr. 0,0122 era stata assorbita dai 400 semi. Nessuno di questi semi messi nelle opportune condizioni germinò; quindi bastano gr. 0,0000505 di cianamide per uccidere un seme di frumento, ossia con un grammo di cianamide si possono uccidere oltre 30,000 semi.

E' da notare che tali soluzioni di cianamide, quando siano pure, mantengono la loro velenosità per mesi ed anni ed io ho studiato nel mio secondo lavoro come diminuisca il titolo di una soluzione di cianamide nelle più diverse condizioni. Invece se si pone una soluzione di cianamide a contatto col terreno agrario essa perde rapidamente la sua velenosità; dopo 4-5 giorni i semi germinano normalmente e producono piantine sane e vigorose senza il menomo sintomo di avvelenamento e che anzi raggiun-

gono uno sviluppo molto maggiore che non le piante di controllo, ossia nate su un terreno che non ha subito tale trattamento.

Avviene adunque per il contatto fra terreno e soluzione di cianamide uno svelenamento completo di questa sostanza e più precisamente la cianamide per sè velenosa si trasforma in un prodotto veramente utile alla vegetazione.

Studiando il fenomeno in vitro e dal punto di vista chimico, io ho sostenuto nei due miei precedenti lavori che la cianamide può facilmente subire due processi di trasformazione; uno di polimerizzazione che conduce alla dicianodiamide e uno d'idrolisi che conduce all'urea. Volendo ora studiare il fenomeno nelle sue condizioni naturali ed agrarie mi sono trovato di fronte a gravi difficoltà tecniche, quali la necessità di adoperare soluzioni diluite e sempre in piccola quantità relativamente alla massa di terreno e perchè il terreno è una entità malagevole a definire e a trattare per le sue incognite chimiche e mineralogiche, per il suo comportamento fisico e sopratutto per i suoi microrganismi. Dopo aver rinunziato all'idea di isolare dal terreno stesso i prodotti immediati della trasformazione, mi sono convinto che soltanto seguendo il fenomeno nel suo andamento e studiandone esattamente le caratteristiche io poteva orientarmi in questa ricerca.

A questo fine io ho impiantato le seguenti esperienze:

Esperienza II — Decorso dello svelenamento — Per questa esperienza (e in generale per la più gran parte delle esperienze analoghe seguenti) si impiegano tubi di vetro aperti ad una estremità alti cm. 25, del diametro di circa cm. 3,8, della capacità di circa 220 cc.

In ognuno di questi tubi si pongono gr. 100 di terra (presa dal campo sperimentale di Pomigliano d'Arco) perfettamente essiccata alla temperatura ordinaria del Laboratorio e passata allo staccio di 1 mm. avendo sempre cura di battere leggermente il tubo per ottenere la maggior giustaposizione delle particelle: indi con una pipetta si lasciano a poco a poco scendere lungo la parete interna del tubo 20 cmc. di una soluzione di cianamide al 4,2 $^0/_{00}$. La soluzione per un po' di tempo formava uno strato alla superficie del terreno e mentre una parte dell'aria occlusa nei pori del terreno fuoriusciva in forma di bolle, a poco a poco si aveva l'imbibizione del terreno che in queste condizioni, però, non riu-

sciva completa, rimanendo sempre un po' di terra asciutta in fondo al vaso

Segnata l'ora dell'inizio dell'esperienza i tubi erano messi in termostato a 28° chiusi con tappo di sughero.

Al momento dell'analisi si aggiungevano 80 cmc. di acqua distillata rimescolando accuratamente e lungamente il contenuto del tubo: dopo un'ora precisa si filtrava alla pompa. Del filtrato (circa 70 cmc.) si prendevano due pipette di 25 cmc. l'una, che si analizzavano separatamente in ordine al loro titolo in cianamide (c).

Moltiplicando per 4 si aveva il titolo della cianamide esistente nel tubo al momento dell'analisi.

La quantità di cianamide esistente nel tubo (ossia nei 20 cc. di soluzione di cianamide al 4 2 ‰ impiegata per imbibire la terra) all'inizio dell'esperienza era di gr. 0,084.

Quantità di cianamide	iniziale	Gr.	0,0840
» «	dopo 1/4 d'ora .	»	0,0792
» »	dopo sei ore . .	»	0,0758
» »	dopo 1 giorno .	»	0,0659
» »	dopo 3 giorni .	»	0,0525
» »	dopo 5 giorni .	»	0,0409
» »	dopo 7 giorni .	»	0,0293
» »	dopo 9 giorni .	»	0,0226
» »	dopo 11 giorni .	»	0,0184
» »	dopo 15 giorni .	»	0,0100
» »	dopo 18 giorni .	»	0,0000

Da questa esperienza si deduce:

1. La reazione è completa o non appartiene quindi a quel gruppo di reazioni della meccanica chimica, che conducono ad un equilibrio. Nelle condizioni adottate (si fa qui osservare che la concentrazione usata corrisponde ad una concimazione di oltre 100 quintali per ettaro) essa si completa in circa 20 giorni. Tale lungo decorso esclude subito l'assorbimento da parte del terreno agrario, almeno come sola spiegazione del fenomeno, perchè, com'è noto

(c) Il metodo da me seguito per le determinazioni di cianamide è descritto nel mio secondo lavoro. Che questo mio metodo abbia dei vantaggi su quelli del Perotti e del Kappen è stato confermato dal Russel Ellis (Chem. News, 1909, pag. 154).

l'assorbimento si compie subito al massimo in poche ore, dopo le quali la sostanza scompare tutta o si stabilisce un equilibrio stazionario.

2. Il decorso della reazione è caratterizzato dal fatto che in tempi uguali non sono decomposte uguali quantità di cianamide. Si nota invece che nel primo giorno, anzi nelle prime sei ore, si ha il massimo della velocità della reazione, la quale poi va man mano sempre più diminuendo.

3. Riportando i tempi sopra l'asse dell'ascisse e le rispettive concentrazioni ottenute sopra l'asse delle ordinate si ha una curva logaritmica in cui la ripidezza della discesa (velocità della reazione) diminuisce mano mano che nella soluzione diminuisce la concentrazione della cianamide.

4. Tale comportamento esclude assolutamente che la cianamide scompaia per opera dei microrganismi, inquantochè ogni fermentazione incomincia con un periodo d'incubazione ed ha sempre un decorso dapprima lento e poi sempre più rapido corrispondentemente allo sviluppo delle spore e alla moltiplicazione dei microrganismi.

5. La curva logaritmica che si ottiene dimostra che si è di fronte ad un processo chimico che con tutta probabilità è l'idrolisi della cianamide.

Esperienza III — Influenza della concentrazione — In questa esperienza si è voluto paragonare il decorso del fenomeno in soluzioni di concentrazioni diverse.

N.° 21 tubi di vetro, montati come nella esperienza precedente, contenenti 100 grammi di terra, sono stati imbevuti con 25 cmc. di una soluzione di cianamide rispettivamente all'1 2, 3, 4, 5, 6, 9, 12, 15, 18, 21 %, cosicchè ogni tubo conteneva di cianamide gr. 0,025, 0,050, ecc. come risulta dall'annessa tavola.

I tubi chiusi, furono tenuti in termostato a 28° per tre giorni, poi, dopo aggiunta di 75 cmc. di acqua e perfetto rimescolamento, si filtrò alla pompa. Su parti aliquote di 25 cmc. si dosò la cianamide nei rispettivi filtrati. Moltiplicando per 4 la media delle due determinazioni si otteneva la cianamide presente nel rispettivo tubo.

Quantità iniziale di cianamide		Quantità finale			Quantità assolute di cianamide assorbite dopo 3 giorni	Quantità relative di cianamide assorbite dopo 3 giorni %
Titolo della soluzione	Quantità in 25 cc.	Dopo 3 giorni	Dopo 10 giorni	Dopo 30 giorni		
1 %	gr. 0,025	traccie	—	—	0,0250	100 %
2 »	» 0.050	0.0251	—	—	0.0242	48.54 »
3 »	» 0,075	0,0435	—	—	0,0314	41,8 »
4 »	» 0,100	0.0600	—	—	0,0400	40,0 »
5 »	» 0.125	0.0840	—	—	0.0410	32.8 »
6 »	» 0.150	0,1034	—	—	0.0465	31,05 »
9 »	» 0,225	0.1713	0,1108	0.0134	0,0537	
12 »	» 0.300	0.2318	0.1568	0,0403	0.0682	
15 »	» 0.375	0,3024	0,2091	0.0605	0.0726	
18 »	» 0.450	0.3528	0,2452	0.0672	0.0972	
21 »	» 0.525	0.4200	0,2898	0,0714	0,1050	

Dalla tavola risulta che mano mano che si aumenta la concentrazione della cianamide scompare una quantità sempre maggiore di questa sostanza, però, ponendo in relazione le quantità scomparse con le quantità iniziali, si ha che coll'aumentare della concentrazione diminuisce il percento della cianamide scomparsa. Ciò, come si sa, è altamente caratteristico dei fenomeni di assorbimento nei quali appunto si verifica costantemente e come fatto fondamentale che a piccole concentrazioni nella soluzione corrispondono grandi concentrazioni nella superficie assorbente, le quali poi crescono relativamente poco aumentando la concentrazione nella soluzione. Mi dispenso dal rappresentare tale andamento colle isoterme d'assorbimento in base alla nota formola $\frac{x}{m} = \alpha C^{\frac{1}{p}}$ (ponendo i valori $\frac{x}{m}$ sull'asse delle ordinate e i valori di C sul-

l'asse delle ascisse) perchè nel nostro caso non si giunge ad un equilibrio stazionario fra sostanza assorbita e sostanza disciolta come nei casi puri d'assorbimento, ma si è di fronte ad una reazione che solo col tempo diventa completa.

L'andamento del fenomeno quale risulta da questa esperienza non è d'accordo con l'andamento di una reazione chimica ad esito completo perchè qui si ha che aumentando la concentrazione diminuisce il percento della cianamide scomparsa dopo tre giorni, mentre nelle reazioni di prim'ordine i percento dovrebbero essere tutti uguali fra loro, e in quelle di secondo e terz' ordine dovrebbero risultare rispettivamente proporzionali al quadrato e al cubo della concentrazione.

In conclusione, mentre dai risultati dell'esperienza precedente deve escludersi l'adsorbimento puro e semplice ed ammettersi invece un processo chimico, questa esperienza porta ad una interpretazione del fenomeno affatto contraria. Tale apparente contradizione cessa di esistere quando si ammetta che ambedue questi fattori intervengono nel fenomeno della trasformazione agraria della cianamide, ossia che in un primo tempo si abbia una concentrazione delle molecole di cianamide nello strato-limite fra soluzione e superficie delle particelle solide costituenti il terreno e che in un secondo tempo si venga svolgendo in questo strato limite un processo idrolitico, che trasforma la cianamide presente secondo la legge fondamentale dell'idrolisi chimica, mentre continuamente nello strato-limite e sempre per virtù d'adsorbimento vengono estratte nuove molecole di cianamide dalla soluzione che bagna il terreno a sostituire quelle già idrolizzate. Il seguito di questo lavoro dimostrerà sperimentalmente che tale effettivamente è il meccanismo del fenomeno.

Quello che qui per ora importa a me far rilevare, è che questa esperienza parla in modo assoluto contro una spiegazione del fenomeno che sia basata sull'intervento della vita microrganica. E' noto infatti l'alto potere tossico della cianamide come di tutti i derivati del cianogeno. Il Kappen nelle sue esperienze con le muffe prescrive che il titolo della cianamide non debba superare il 0.4 $^0/_{00}$ e infatti per il penicillum brevicaule io ho potuto constatare che innestando con queste muffe soluzioni contenenti (oltre l'1 $^0/_0$ di glucosio e il 0,5 $^0/_0$ di fosfato) rispettivamente il 0.84,

1.68, 2.52, 3.36 e il 4.20 $^0/_{00}$ di cianamide solo in un caso ha avuto sviluppo nella serie al 0,84 $^0/_{00}$ di cianamide: tutte le altre bevutine sono rimaste perfettamente sterili. Anche aggiungendo terreno vegetale le tre ultime serie sono rimaste limpide senza dimostrare alcuna diminuizione del titolo di cianamide di fronte ai controlli. Invece il terreno agrario trasforma soluzioni di cianamide anche al 21 $^0/_{00}$, anzi le quantità assolute di cianamide trasformate aumentano con la concentrazione. Inoltre è sempre da tener presente, che la velocità della reazione diminuisce asintoticamente col tempo avendo il suo massimo precisamente all'inizio e che tale andamento è incompatibile collo svolgersi di una fermentazione.

Esperienza IV — Influenza della temperatura — 12 tubi furono montati come nell'esperienza Iª ossia con 100 gr. di terra imbevuti con 20 cmc. di una soluzione di cianamide al 4,2 $^0/_{00}$. sicchè in ogni tubo vi erano gr. 0,084 di cianamide.

4 di questi tubi furono mantenuti durante tutto il decorso della esperienza costantemente immersi nel ghiaccio in una piccola ghiacciaia internamente rivestita di piombo.

4 tubi furono mantenuti durante tutta l'esperienza immersi nell'acqua di condutture, che si faceva correre continuamente.

Temperatura media circa 12°.

4 tubi furono tenuti in termostato a 30°.

	a 0°	a 12°	a 30°
Quantità iniziale di cianamide .	0,084	0,084	0,084
» dopo 2 giorni . . .	0,077	0.069	0.051
» » 4 » . . .	0.073	0,059	0,023
» » 6 » . . .	0,069	0,044	0,018
» » 11 » . . .	0,053	0.033	traccie

Come si vede la temperatura ha grande influenza sull'andamento del fenomeno. A 0° dopo 11 giorni rimane ancora nel tubo il 63 $^0/_0$ della cianamide impiegata, a 12° rimane il 39 $^0/_0$, a 30° appena traccie.

La velocità della reazione cresce con la temperatura, ma non si annulla a 0° come sarebbe da aspettarsi nel caso di una fermentazione essendo noto che a 0° è impossibile la moltiplicazione dei microrganismi e ogni processo vitale è paralizzato.

ESPERIENZA V — INFLUENZA DELLA AEREAZIONE — Si è voluto stabilire con questa esperienza se l'ossigeno dell'aria influisse in qualche modo sul fenomeno. A questo fine si è paragonato il decorso dello svelenamento dopo 3 giorni e dopo 6 giorni in ambiente di idrogeno e di aria atmosferica.

Per le prove in ambiente di H si sono montati due apparecchi a forma di M allungata contenenti ognuno 200 gr. della solita terra, in modo che una corrente di H entrando dal foro inferiore spostasse tutta l'aria contenuta. Dopo aggiunta di 40 cmc. di cianamide al 4,2 ‰ vennero chiuse con mastice tutte le aperture. Un apparecchio venne analizzato dopo 3 giorni: l'altro dopo 6 giorni.

Per le prove all'aria si adoperarono le medesime quantità di terra e di soluzioni in bevute di un litro, che si mantennero tappate rinnovando però l'aria una volta al giorno.

	Quantità iniziale di cianamide	Quantità di cianamide presente nella soluzione		% di cianamide scomparsa	
		Dopo 3 giorni	Dopo 6 giorni	Dopo 3 giorni	Dopo 6 giorni
idrogeno	gr. 0,168	0,1142		32,03 %	
	» 0,168		0,0466		72,26 %
aria	gr. 0,168	0,1100		34,52	
	» 0,168		0,0222		86,62

Nonostante che si abbiano differenze fra i due ambienti, dovute forse alla maggiore evaporazione occorsa nelle bevute che giornalmente si aereavano, purtuttavia credo di poter concludere che il fenomeno non è influenzato dalla vita aerobica e che l'ossidazione della cianamide ad acido cianico nel senso del Löhnis è certamente improbabile.

Ho seguito sopratutto questa esperienza per determinare se il fenomeno dello svelenamento si compieva ugualmente bene in ambienti chiusi poichè nelle mie esperienze io mi son servito sempre di recipienti chiusi con tappo di sughero e paraffinati per impedire la evaporazione.

ESPERIENZA VI — INFLUENZA DEGLI ELETTROLITI — Era necessario ricercare, se la reazione svelenante avvenisse nella soluzione circolante nel terreno, indipendentemente dalla presenza del terreno stesso, ossia stabilire se gli elettroliti che ordinariamente si trovano nell'acqua che imbeve il terreno avessero influenza nella trasformazione della cianamide.

A questo fine fu impiantata la seguente esperienza.

In cinque palloni da un litro furono rispettivamente messe le seguenti quantità:

I. 100 cmc. di una soluzione al 5,54 °/₀₀ di cianamide pura.

II. 100 cmc. della precedente soluzione + cc. 551 di una soluzione di $Ca(OH)^2$ al l'1.77 °/₀₀ (una molecola di $Ca(OH)^2$.

III. 100 cmc. » » + cc. 264 di KOH $^N/_{10}$ (2 molecole KOH per 1 mol. di cianamide).

IV. 100 cmc. » » + cc. 66 di HNO_3 al 25 °/₀₀ (2 mol. HNO_3).

V. 100 cmc. » + gr. 2,664 di KNO_3 (2 molecole).

I cinque palloni furono portati a segno con l'acqua distillata, tappati coi relativi tappi smerigliati e lasciati stare alla temperatura ordinaria.

	gr. 0,554 di cianamide	Gr. 0,554 di cianamide + 2 equiv. $Ca(OH)_2$	+ 2 equiv. KOH	+ 2 equiv. HNO^3	+ 2 equiv. KNO^3
5 novemb. 1908	0.554	0,557	0,556	0,451	0,558
28 » »	»	0.113	0.420	0.251	0.422
2 gennaio 1909	»	0,369	0,382	0	0.369
7 febbraio »	—	0,331	0,340	0	0.303
22 maggio »	—	0,182	traccie	0	traccie

Lasciando da parte le conclusioni secondarie che si possono trarre da questa esperienza, quale l'azione più energica degli idrogenioni di fronte a quella degli idrossilioni, l'azione debole, ma manifesta dei sali (confronta il pallone 5 col pallone 1) sulla decomposizione della cianamide, ecc., ecc. emerge da questa esperienza un fatto fondamentale, che va posto in evidenza, ossia: non è possibile ammettere che la scomparsa della cianamide avvenga nella soluzione circolante nel terreno senza la compartecipazione del terreno stesso.

Secondo gli studi della scuola agraria americana [1] la soluzione che circola nel terreno è estremamente diluita (e quindi paragonabile al caso del pallone 1 (cianamide e acqua distillata) in cui non si ha apprezzabile diminuizione del titolo di cianamide nemmeno dopo sei mesi di permanenza. Ma anche nel caso che la soluzione contenesse molto maggiori quantità di sali dissociati (pallone 5) e anche nel caso (del resto inverosimile) che fossero in atto idrogenioni e idrossilioni (pallone 2. 3, 4) giammai la cianamide potrebbe scomparire dal terreno con la rapidità con cui effettivamente scompare. Le azioni chimiche che possono esercitare gli ioni presenti nella soluzione che bagna il terreno non possono in alcun modo essere prese in considerazione per spiegare la rapida trasformazione della cianamide nel terreno agrario. Basta riflettere

[1] Report 64 United States Deparrtments of Agriculture.

che l'HNO^3 libero ad una concentrazione inverosimile per il terreno agrario dopo un mese ha soltanto distrutto il 54 % della cianamide presente e che nelle medesime condizioni la potassa caustica (e la calce caustica) ne hanno distrutto il 24 % appena. Invece sciolta nell'acqua che imbeve il terreno agrario, la cianamide scompare dopo pochi giorni. Bisogna dunque per forza ammettere che la reazione svelenante si compia a contatto colle particelle solide del terreno agrario.

Invero il terreno agrario può essere considerato come un sistema costituito da una fase solida (e più precisamente da un aggregato di fasi solide), da una fase liquida (la soluzione che imbeve il terreno) e da una fase gazzosa (l'aria che circola negli interstizi esistenti fra le particelle solide del terreno). Poichè la reazione svelenante, come è dimostrato da questa esperienza non può prodursi nella fase liquida, dove appunto è sciolta la cianamide, bisogna concludere che essa reazione avvenga nella superficie di contatto fra la fase liquida e la fase solida oppure nella superficie di contatto fra la fase liquida e la fase gazzosa.

L'esperienza che segue ci farà penetrare più profondamente nel meccanismo di questo fenomeno.

Esperienza VII — Optimum dello svelenamento — L'esperienza consta di 28 tubi divisi in 4 serie di 7 tubi ognuna. Ogni tubo contiene 100 gr. di terra seccata all'aria e la medesima quantità di cianamide, ossia gr. 0,084 per tubo. Ciò che varia è la quantità di acqua in cui questa quantità di cianamide è disciolta.

Nei tubi della prima serie si son lasciati colare 20 cmc. di acqua contenenti 0,084 di cianamide (ossia 20 cmc. di una soluzione di cianamide al 4,2 ‰). Operando in tal modo l'acqua riesce a malapena a bagaare tutti i 100 gr. di terra e al fondo resta della terra asciutta. Si deve immaginare che in tali condizioni la massa di acqua si distenda su tutta la superficie rappresentata dalla somma delle superfici di tutte le particelle del terreno costituendo come un velo liquido ininterrotto attorno ad esse, velo liquido, che per una sua superficie aderisce alla superficie degli elementi solidi del terreno e per l'altra superficie è a contatto con la fase gazzosa. Si ottiene così una schiuma complessa altamente eterogenea e discontinua, una schiuma polifasica costituita da minutis-

sime particelle solide avvolte da esili veli liquidi limitanti spazi macroscopici, microscopici e ultramicroscopici pieni d'aria.

Nei tubi della seconda serie si sono introdotti gr. 0.084 di cianamide sciolti in 50 cc. d'acqua (ossia 50 cc. di una soluzione di cianamide all'1.68 °/₀₀). In queste nuove condizioni l'acqua fluisce a poco a poco in basso per forza di gravità spostando l'aria e formando un tutto continuo fra gli interstizi del terreno: tutti i 100 gr. di terra sono completamente imbevuti d'acqua e la fase gazzosa è quasi scomparsa inquantochè nel sistema non resta chel'aria acclusa e compressa nei micropori e microcanali dei tessuti micellari.

Nei tubi della terza e quarta serie si sono introdotti gr. 0.084 di cianamide sciolti in 100 cc. di acqua, ossia 100 cc. di una soluzione di cianamide al 0,084 °/₀₀. In questo caso la terra è completamente sommersa e sott'acqua, rimanendo al disopra della terra uno strato di acqua di 4 o 5 cmc.

I tubi della terza serie furono agitati e rimescolati due volte al giorno durante tutto il decorso dell'esperienza, mentre quelli della quarta serie rimasero sempre verticali e in assoluto riposo.

I 28 tubi, tappati, furono tenuti in termostato a 28°.

Le determinazioni analitiche si fecero negli intervalli di tempo riportati nella sottostante tabella aggiungendo 80 cc. d'acqua distillata nei tubi della prima serie e 50 cc. nei tubi della seconda serie. I tubi di tutte e quattro le serie venivano accuratamente mescolati prima della filtrazione alla pompa e le determinazioni di cianamide si eseguivano in doppio sopra due porzioni di 25 cc. l'una dei rispettivi liquidi filtrati.

	I serie	II serie	III serie	IV serie
Quantità iniziale di cianamide .	g. 0,0840	0,0840	0,0840	0.0840
» dopo 1 giorno . . .	» 0,0659	0,0680	0,0718	0,0730
» » 5 giorni . . .	» 0.0409	0,0537	0.0581	0,0600
» » 9 » . . .	» 0.0226	0,0478	0,0546	0,0571
» » 15 » . . .	» 0,0100	0.0348	0.0462	0,0495
» » 21 » . . .	» 0.0	0,0267	0,0357	0.0441
» » 31 » . . .	» 0,0	0,0117	0,0352	0,0369
» » 41 » . . .	» 0.0	0.0084	0,0186	0,0336

Da questa esperienza risulta direttamente che l'optimum delle condizioni per ottenere la più rapida scomparsa della cianamide nel terreno si ha nei tubi della prima serie.

A prima vista sembrerebbe che tale optimum possa essere messo in relazione con la maggiore concentrazione della soluzione di cianamide impiegata (4.2 °/₀₀ di fronte a 1.68 e 0,84 °/₀₀) ma basta ricordare i risultati della esperienza III per riconoscere come inammissibile tale spiegazione. Evidentemente il fenomeno di tale svelenamento si compie colla maggiore celerità quando la soluzione della cianamide può aderire agli elementi solidi del terreno sotto forma di una membrana liquida che abbia raggiunta la sua massima distensione possibile. ossia quando si può ottenere il maggiore contatto materiale fra le molecole della cianamide e le particelle del terreno. Ciò è altamente caratteristico per una reazione, che non si compia fra sostanze disciolte, ma fra una sostanza sciolta e una insolubile.

Similmente l'influenza manifesta, che ha la presenza della fase gazzosa sul fenomeno non può in alcun modo essere ascritta ad un'azione chimica dell'N. dell'O e del CO^2 perchè è noto che la cianamide non reagisce con tali gas. Tale influenza piuttosto può essere spiegata ammettendo che l'aria occlusa nel terreno, interponendosi. determina un'enorme distensione della membrana liquida superficiale e quindi un aumento di quella estensione superficiale che, come in seguito sarà discusso. sembra essere in giuoco nel meccanismo complicato di questo fenomeno. Riflettendo attentamente sulle condizioni d'impianto e sui risultati di questa esperienza si dimostra evidentissima l'influenza esercitata sul decorso della trasformazione dalla eterogeneità del sistema e dallo sviluppo in superficie della fase liquida.

Inoltre anche in questa esperienza i risultati sono inconciliabili con la ipotesi di una fermentazione, non potendosi concepire come i batteri possano distruggere più facilmente una soluzione concentrata e altamente tossica (4,2 °/₀₀) che non una più diluita (0.84 °/₀₀) e come sia circostanza favorevole all'attività batterica l'assenza di ogni liquidità nell'ambiente.

Esperienza VIII — Bilancio dell'azoto — Dopo aver dimostrato che la cianamide a contatto colle particelle solide del terreno scompare dalla soluzione circolante. era necessario ricercare

quale fosse il prodotto della sua trasformazione. La pratica agraria ha dimostrato, che somministrando in date condizioni calciocianamide al terreno, essa agisce come un vero concime e poichè la fisiologia vegetale dimostra che in linea generale le piante assorbono l'azoto sotto forma minerale era estremamente probabile, che la cianamide si trasformasse in carbonato d'ammonio.

Io ho voluto senz'altro verificare se questa trasformazione effettivamente avvenisse mettendomi, per quanto più mi era possibile, nelle condizioni naturali presentate dai nostri terreni coltivati.

A questo fine, ho dapprima paragonato il comportamento del terreno di fronte ad una soluzione di cianamide e di fronte ad una soluzione equimolecolare di carbonato d'ammonio perchè se a reazione finita la cianamide si fosse trasformata completamente in carbonato d'ammonio, teoricamente, gli stati finali dei due sistemi avrebbero dovuto risultare identici.

In due palloni (A e B) contenenti ciascuno 11 kg. di terra sono versati rispettivamente 200 cc. di soluzione di cianamide al 4,2 °/₀₀ (pallone A) e 200 cc. di soluzione di carbonato d'NH^4 al 9,6 °/₀₀ (pallone B). Ad ognuno dei palloni pesati, è annesso un dispositivo, mediante il quale l'ammoniaca che eventualmente può sfuggire lungo il corso dell'esperienza, sia fissato su acido solforico titolato. I palloni sono stati tenuti in termostato alla temperatura di circa 25°.

Al 22° giorno, dopo aver fatta passare una corrente d'aria e dopo aver ritrovato inalterato tanto il peso dei palloni quanto il titolo dell'acido solforico si sono aperti i palloni aggiungendo in ognuno cc. 800 di acqua e agitando a riprese per un'ora. Si è filtrato il tutto alla pompa e su parti aliquote dei filtrati si sono eseguite determinazioni di N totale (Kjeldhal-Ulsch) di N ammoniacale (Longi: distillazione su magnesia nel vuoto) e di N nitrico (Schultze e Tiemann).

Il liquido non dava più reazione di cianamide.

200 cc. del liquido, concentrati a b. m. a piccolo volume e trattati con $AgNO^3$ non hanno dato accenno di reazione di dicianodiamide.

I risultati dell'esperienza sono riassunti nel quadro seguente:

	N iniziale	N assorbito	N finale — N rimasto in soluzione: ammoniacale	nitrico	indeterminato
Pallone A con cianamide	gr. 0.56	0.450	0.0597	0,0090	0.0353
Pallone B con carbonato d'NH⁴	» 0,56	0.420	0.0700	0,0700	—

Dalle cifre ottenute si conclude:

1. Gli stati finali del bilancio dell'azoto nei due sistemi (pallone A e pallone B) sono pressochè uguali, inquantochè per gr. 0,56 di N iniziale sono stati assorbiti dal terreno nel 1° caso gr. 0,456, nel 2° caso gr. 0,420.

2. Facendo uguale a 100 l'N rimasto nella soluzione si trova che nel caso del carbonato d'ammonio circa il 50 % di azoto è stato nitrificato, mentre nel caso della cianamide si è nitrificato soltanto l'8 %. Ciò può spiegarsi col fatto che nel pallone B il movimento fermentativo nitrificante si è iniziato sin dal principio dell'esperienza. D'altra parte nel caso della cianamide si ha il 33 % dell'azoto rimasto in soluzione, che alle prove qualitative e quantitative risulta non essere nè cianamidieo, nè dicianodiamidico, nè ammoniacale, nè nitrico. Si presume che tale azoto sia azoto ureico e ciò sarà dimostrato dalle esperienze seguenti.

3. Le quantità di N ammoniacali ritrovate nella soluzione sono pressochè uguali nel pallone A (gr. 0,06) e nel pallone B (gr. 0,07). Ciò per quanto si riferisce al pallone B dimostra che gr. 0.56 di N allo stato di carbonato di ammonio di fronte a 1 kg. di terra si distribuiscono in modo che i $^5/_6$ vengono assorbiti dal terreno e $^1/_6$ resta in soluzione e poichè anche per il caso del pallone A si hanno presso a poco le medesime cifre, bisogna ritenere che l'azoto assorbito nel pallone con cianamide sia ritenuto dal terreno sotto forma di ammoniaca. Se il terreno assorbisce la cianamide come tale e non allo stato d'ammoniaca non potrebbero esistere nella soluzione i 6 centigrammi di ammoniaca ritrovati, perchè dato il potere d'adsorbimento del terreno per l'ammoniaca,

per le leggi fondamentali che regolano gli equilibri d'adsorbimento, non si può concepire l'esistenza di una certa quantità di ammoniaca nella soluzione senza ammettere contemporaneamente che una molto maggiore quantità di ammoniaca sia adsorbita come tale dal terreno.

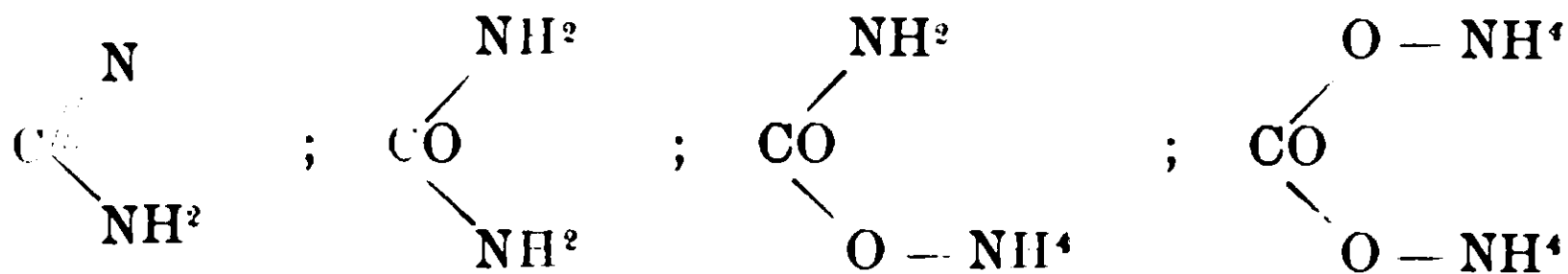
ESPERIENZA IX — DIMOSTRAZIONE DIRETTA DELLA TRASFORMAZIONE IN AMMONIACA — Per dimostrare con una esperienza diretta che la cianamide si trasforma in carbonato d'ammonio, io ho utilizzati due tubi che mi erano rimasti dall'esperienza II e che erano stati mantenuti in termostato tappati per 45 giorni. In questi tubi la trasformazione della cianamide era completa. Il contenuto di questi due tubi fu accuratamente versato mediante acqua distillata in due matracci e così si procedette alla distillazione dell'ammoniaca nel vuoto su magnesia col metodo Longi ([1]). Come controllo si posero in un altro matraccio 100 gr. del medesimo terreno con sola acqua distillata e si distillarono col medesimo metodo.

I risultati furono i seguenti:

	N cianamidieo iniziale	N ammoniacale finale
1° tubo.	0,056	0,0348
2° tubo.	0,056	0,0336
Controllo	0,0	0.0015

Questa esperienza dimostra, come la maggior parte dell'azoto eianamidieo si è trasformato in azoto ammoniacale. Per spiegare poi come non tutto l'azoto si riottenga sotto forma di ammoniaca bisogna tenere in conto che una parte dell'ammoniaca si è nitrificata e che una parte può essere così saldamente trattenuta dal terreno da non distillare nelle condizioni dell'esperienza.

ESPERIENZA X — FORMAZIONE INTERMEDIARIA DELL'UREA — A questo punto era necessario ricercare se la cianamide fosse direttamente idrolizzata dal terreno agrario a carbonato d'ammonio o se l'idrolisi si compiesse in più stadi urea, carbammato d'ammonio, carbonato d'ammonio.

([1]) A. Longi — Gazz. chim. ital., vol. XV, p. 117 (1885).

Considerazioni chimiche di gran peso facevano ritenere grandemente improbabile la prima ipotesi, perchè l'urea di fronte agli agenti idrolitici è di gran lunga più resistente che non la cianamide. Concentrazioni di potassa e di acido solforico che a 100° trasformano la cianamide in urea in pochi minuti (vedi le ricerche sistematiche in proposito nel mio secondo lavoro) lasciano l'urea quasi inalterata, sicchè sembra assurdo ammettere che la introduzione della prima molecola di acqua nella molecola della cianamide possa decorrere con velocità pari alla velocità d'introduzione delle altre due molecole. D'altra parte l'urea è una sostanza fermentiscibile, quindi bisognava eliminare i microrganismi per poterne più sicuramente constatare la presenza.

Volendo rimanere nelle condizioni agrarie si operò nel seguente modo:

Un pallone di vetro contenente 4 kg. del solito terreno di Pomigliano d'Arco fu sterilizzato all'autoclave a 100° per un'ora al giorno e per tre giorni consecutivi: indi con le maggiori cautele batteriologiche, furono in essi introdotti cc. 800 di una soluzione sterilizzata di cianamide al 4,2 °/₀₀. Dopo aver versato della paraffina fusa sul tampone di ovatta si è messo il pallone in termostato a circa 25°. Al 18° giorno furono introdotti cc. 3200 d'acqua nel pallone e dopo aver agitato per un'ora si filtrò alla pompa. Il filtrato dava ancora la reazione della cianamide e in parte aliquote di esso si fecero determinazioni di azoto totale e cianamidico.

N iniziale	N finale		
	N assorbito	N rimasto in soluzione	
		cianamidico	non cianamidico
gr. 2,492	1,154	0,671	0,667

Il rimanente del filtrato (2100 cc) dopo aver eliminato tutta

la cianamide presente con la quantità calcolata di nitrato d'argento fu svaporato a bagno maria fino a piccolo volume e poi cautamente trattato con acido nitrico concentrato. Si ebbe così un abbondante precipitato, che ricristallizzato tre volte fu identificato per nitrato di urea dalla forma cristallina e dal punto di decomposizione a 140°.

Questa esperienza dà la dimostrazione diretta, che la idrolisi della cianamide, in presenza del terreno agrario, avviene con formazione intermediaria di urea; non mi è però possibile fare una discussione più approfondita sui risultati di questa esprienza, perchè non si conosce sufficientemente l'influenza della sterilizzazione sotto pressione sulle proprietà assorbenti del terreno e perchè si ebbero ragioni per ritenere che, nonostante le precauzioni prese, la sterilizzazione del terreno non fosse riuscita.

ESPERIENZA XI — AZIONE DEL TERRENO AGRARIO SULLA CIANAMIDE A 100° — Questa esperienza è stata impiantata per decidere in modo definitivo sulle cause che determinano l'idrolisi della cianamide e sulla natura del prodotto di trasformazione.

In due bottiglie di vetro resistente (A e B) sono stati rispettivamente introdotti cc. 100 di una soluzione di cianamide al 21 ‰: nella bottiglia A ai 100 cc. della soluzione sono stati aggiunti gr. 500 del solito terreno di Pomigliano d'Arco.

Le due bottiglie sono state chiuse con tappo di sughero assicurate con spago e mantenute in stufa di Kock a 100° per 6 ore. Dopo raffreddamento nelle due bottiglie sono stati aggiunti 400 cc. d'acqua.

Il filtrato della bottiglia A (cianamide più terreno) non dava quasi più affatto la reazione della cianamide, nè la reazione della dicianodiamide. Evaporato a bagno maria fino a piccolo volume e trattato cautamente con HNO^3 concentrato dette un abbondante precipitato cristallino, che ricristallizzato fu identificato per nitrato d'urea. Con tutta probabilità, la trasformazione della cianamide in urea è in queste condizioni quantitativa.

Nel liquido della bottiglia B fu dimostrata la presenza di notevoli quantità di cianamide non trasformata (quasi la metà della cianamide iniziale). La reazione della cianamide era intensa. Da una determinazione di dicianodiamide fatta col metodo da me pro-

posto (*d*) risultò che in queste condizioni la cianamide scomparsa dal liquido si era trasformata in dicianodiamide.

Questa esperienza dimostra luminosamente che il terreno agrario trasforma la cianamide affatto indipendentemente dai microrganismi. E' inammissibile infatti, che a 100° e con una concentrazione di cianamide al 21 $^0/_{00}$ i batteri e le muffe e gli enzimi possano intervenire nel fenomeno. Inoltre da questa esperienza risulta un altro fatto molto importante, sia dal punto di vista della pratica agraria, come dal punto di vista della meccanica molecolare. Non soltanto nella bottiglia A si è avuto in presenza del terreno una maggiore accelerazione della velocità di trasformazione, ma la presenza del terreno ha influito sulla natura del processo, che

(*d*) Il Perotti nei Rendiconti della Società Chimica Italiana (seduta 25 luglio 1909) dice: « L'Ulpiani ha proposto la precipitazione del derivato argentico della cianamide mediante soluzione di $AgNO^3$ in ambiente acido, ma l'autore (ossia il Perotti) ha trovato il metodo ancor meno rispondente del proprio al suo fine. La precipitazione del derivato argentico della dicianodiamide è così strettamente legata al tito'o acido del mezzo che il più delle volte si ottengono risultati con un'approssimazione molto lontana da quella voluta. La precipitazione del composto argentico della dicianodiamide è poi tutt'altro che caratteristica del composto e per la sua separazione si viene dunque a trovare nelle stesse difficoltà di prima ».

In quanto alla prima osservazione riguardante l'influenza che esercita sulla precipitazione del composto argentico l'ambiente più o meno acido, al Perotti è certamente sfuggita la tavola da me pubblicata nel mio secondo lavoro, dalla quale risulta appunto che questa influenza è stata da me studiata, tanto che nel metodo da me proposto è definita la quantità di acido nitrico da adoperare per un dato volume di soluzione Intanto col metodo Perotti (uguale al metodo Liebig per la determinazione dell'urea applicato a soluzioni di dicianodiamide), si ottengono i seguenti risultati:

1. Per 10 cc. di soluzione contenenti gr. 0,07 di dicianodiamide occorrono cc. 3,5 del reattivo Perotti.

2. Per 100 cc. di soluzione contenente la stessa quantità di dicianodiamide (cioè gr. 0,07) occorrono cc. 5,5 del reattivo Perotti.

In quanto alla seconda osservazione riguardante il comportamento non caratteristico della dicianodiamide di fronte al nitrato d'argento in presenza di acido nitrico, la questione va posta in questi termini: i composti che si possono trovare assieme alla dicianodiamide, sia nei liquidi in cui essa si forma, sia nei liquidi in cui essa è in via di decomposizione sono la cianamide, l'urea, l'ammoniaca e suoi sali, la dicianodiamidina e l'acido amidodicianico. Ora tutti questi composti precipitano col reattivo impiegato dal Perotti, mentre non precipitano affatto col nitrato d'argento in presenza di acido nitrico. Si consideri inoltre che il reattivo del Perotti non si può adoperare (com'è noto dagli studi sul metodo Liebig per la determinazione dell'urea) quando son presenti cloruri, sostanze albuminoidi, ecc.

si è unicamente svolto nel senso dell'idrolisi, della formazione di urea. Invece nella bottiglia B in assenza di terra le molecole di cianamide si sono polimerizzate. Questa influenza del terreno agrario nell'impedire la spontanea tendenza della cianamide a polimerizzarsi e nel favorirne invece l'idrolisi si è constatata anche afreddo, nei tubi delle esperienze corrispondenti alle maggiori concentrazioni in cui giammai si è notata formazione di dicianodiamide (*e*).

Lasciando da parte, per ora, le particolarità rilevate nella curva di trasformazione della cianamide in presenza del terreno agrario, riassumo qui le principali conclusioni che si possono trarre da questa prima serie di ricerche.

1. La trasformazione della cianamide non avviene nella soluzione circolante nel terreno.

2. Essa avviene nello strato limite fra la fase solida e la fase liquida del terreno agrario ed ha il suo optimum, quando si raggiunge la massima distensione possibile della membrana liquida avvolgente le particelle del terreno.

3. L'idrolisi della cianamide avviene in due stadi. Nel 1° stadio si forma urea, nel 2° carbonato d'ammonio.

4. Le cause, che intervengono naturalmente nella formazione d'urea sono d'ordine fisico-chimico, mentre è molto probabile, benchè ancora sperimentalmente non constatato, che i microrganismi intervengono nel 2° stadio della trasformazione, ossia nella ulteriore idrolisi dell'urea a carbonato d'ammonio.

Ricerca della sostanza svelenante.

Dopo aver dimostrato che il terreno agrario interviene necessariamente nel fenomeno di trasformazione della cianamide, si sono discusse due possibilità.

(*e*) Nel mio primo lavoro io ho dato alla formazione della dicianodiamide un'estensione e un significato che ora, dopo questa esperienza, non posso più sostenere. Le esperienze fatte allora in vitro, allo stato di semplici soluzioni, con tecnica puramente chimica mi portavano forzatamente alla conclusione, che dalla cianamide si formasse dicianodiamide. Era allora assolutamente impossibile prevedere lo strano fatto, che ora risulta evidente da questa esperienza, che cioè la presenza del terreno agrario inibisse la formazione di dicianodiamide e determinasse invece quello dell'urea. Già, del resto, nel mio secondo lavoro, per considerazioni agrarie, io aveva sostenuto che allato alla dicianodiamide si dovesse formare l'urea ed ora sono lieto di averne potuto dare la dimostrazione sperimentale.

O tutte le particelle agiscono nel fenomeno indipendentemente dalla loro costituzione chimica o mineralogica e, in questo caso, il terreno va considerato come una semplice somma della superficie di ogni singola particella, oppure una o più sostanze soltanto fra le tante, che compongono il terreno, prendono parte al fenomeno. Nel 1° caso il fenomeno rientra nel dominio della fisica ed entra in giuoco l'energia di superficie, nell'altro caso entra in campo anche l'affinità chimica.

ESPERIENZA XII — INFLUENZA DEI 4 ELEMENTI DEL TERRENO — Per orientarmi in tale ricerca, io ho pensato di utilizzare dapprima la vecchia classificazione dei componenti del terreno agrario in sabbia, argilla, calcare ed humus per stabilire quali di questi quattro elementi prendessero parte nello svelenamento della cianamide. Disgraziatamente le titolazioni della cianamide con nitrato d'argento ed ammoniaca non possono effettuarsi con l'argilla e con l'humus perchè si hanno soluzioni colloidali e reazioni secondarie, che rendono impraticabile la titolazione: purtuttavia da questa esperienza ho potuto con sicurezza assodare che la sabbia (sabbia silicea da vetrai) e il calcare ($CaCO^3$ precipitato) non mostrano un'influenza manifesta sul fenomeno, in confronto almeno con l'energico potere svelenante del terreno agrario.

	Cianamide iniziale	Cianamide finale		
		Dopo 3 giorni	Dopo 6 giorni	Dopo 9 giorni
Terreno agrario	0.0838	0.0520	0.0360	0,0195
Argilla	0,0838	(0.0555?)	(0.0432?)	?
Calcare	0.0838	0.0751	0.0739	0.0690
Sabbia	0,0838	0.0813	0.0799	0,0789

ESPERIENZA XIII — INFLUENZA DELLA CALCINAZIONE E DEL TRATTAMENTO CON ACIDI E CARBONATI ALCALINI — Nella impossibilità d'isolare tutti i costituenti del terreno agrario per porli a contatto separatamente con la soluzione di cianamide, io ho girato le difficoltà del problema sottoponendo il terreno a trattamenti

speciali, nella speranza di ottenere o esaltamenti o abbassamenti del potere svelenante che potessero fornirmi dei criteri sulla natura della sostanza reagente.

Riferirò soltanto i trattamenti che mi hanno portato a risultati concludenti, ossia la calcinazione del terreno, il trattamento del terreno con acidi o con carbonati alcalini e il lavaggio del terreno con acqua.

La calcinazione del terreno è stata eseguita in canna di vetro da combustione e in forno da combustione in corrente di ossigeno fino a cessazione di sviluppo di CO^2. Del resto anche una calcinazione meno accurata dà i medesimi risultati.

Per il trattamento con acidi si è lasciato il terreno per 6 o 7 giorni a contatto con HCl concentrato in larghi recipienti di terracotta verniciata rinnovando ogni due giorni l'acido e poi lavando accuratamente su filtro di tela, fino a scomparsa completa della reazione acida.

Per il trattamento con carbonati alcalini si è adoperato il terreno precedente (ossia trattato con HCl e poi lavato) lasciandolo stare per alcuni giorni a contatto con una soluzione di Na^2CO^3 al 10 % rinnovando la soluzione e poi lavando accuratamente fino a scomparsa della reazione alcalina.

I terreni così ottenuti, dopo essere stati per lungo tempo in luogo asciutto, sono stati adibiti per la seguente esperienza.

	Cianamide iniziale	Cianamide finale		
		Dopo 3 giorni	Dopo 6 giorni	Dopo 9 giorni
Terreno agrario	0,0838	0,0520	0,0360	0,0195
Terreno trattato con HCl .	0,0838	0,0635	0,0491	0,0350
Terreno trattato con HCl e Na^2CO^3	0,0838	(0,0555)	(0,0432)	0,0460
Terreno calcinato	0,0838	0,0799	»	0,0776

La titolazione della cianamide nel terreno trattata prima con HCl e poi con Na^2CO^3 non si è potuta eseguire perchè il sale ar-

gentico della cianamide assumeva proprietà colloidali, nè fu possibile ottenere un'esatta filtrazione; però anche dopo due mesi la intensità della reazione qualitativa non era affatto diminuita sicchè può ritenersi che il terreno trattato in tal modo perde completamente la sua proprietà di decomporre la cianamide; ciò venne ancora confermato con esperienze di germinazione con riso analoghe a quelle che descriverò in appresso.

Le conclusioni di questa esperienza sono evidenti.

1. Il terreno trattato con HCl come nelle condizioni soprascritte non perde il suo potere svelenante di fronte alla cianamide: però questo potere resta molto attenuato dal trattamento.

2. Se il terreno, che ha già subìto il trattamento con HCl viene poi trattato con Na^2CO^3 esso perde completamente ogni potere di svelenamento sulla cianamide.

3. Il terreno calcinato perde ogni azione (almeno apprezzabile) sulla cianamide.

4. Il terreno, lavato accuratamente con acqua, mantiene inalterato il suo potere svelenante.

In definitiva la sostanza svelenante dovrebbe avere le seguenti proprietà:

Essere insolubile nell'acqua;

Essere distrutta dal calore;

Resistere all'acido cloridrico concentrato e freddo;

Essere distrutta o portata via dal carbonato sodico.

Si comprende subito come gli acidi umici rispondano a tutte queste condizioni. Effettivamente essi sono costituenti normali e costanti del terreno agrario. sono distrutti dal calore, sono quasi insolubili negli acidi, solubilissimi negli alcali e nei carbonati alcalini dando le soluzioni nere degli umati corrispondenti.

Purtuttavia ho dovuto prendere in considerazione un'altra possibilità. Nel terreno agrario esistono, come costituenti normali e costanti, le zeoliti e anche queste sono alterate dal calore e dal trattamento con acidi e con alcali. In modo generale tutti gli elementi colloidali del terreno perdono le loro proprietà colloidali colla calcinazione e possono essere asportati dal terreno dagli acidi e dagli alcali, ad es. l'idrato ferrico ed alluminico dagli acidi, l'acido silicico colloidale dagli alcali; e poichè anche gli acidi umici appartengono indubbiamente al gruppo delle sostanze col-

loidali è da presumere che il potere svelenante che possiede il terreno agrario di fronte alla cianamide sia in stretta relazione con le sostanze colloidali presenti nel terreno.

Ho voluto dimostrare direttamente questa relazione impastando la terra calcinata con diverse sostanze colloidali per vedere se il terreno, il quale colla calcinazione aveva perduto quasi totalmente il potere di trasformare la cianamide, lo riacquistasse dopo tale impastamento.

Disgraziatamente, come sopra ho detto, le titolazioni della cianamide con $AgNO^3$ e NH^3 non danno risultati attendibili in presenza di sostanze colloidali. Ho dovuto quindi ricorrere ad un artificio.

Partendo dal fatto, sperimentalmente constatato, che i semi di riso immersi in una soluzione all'1 $^0{}_{00}$ di cianamide per 6 giorni e poi travasati in piccoli cristallizzatori con acqua di conduttura perdono completamente il potere di germinare, ho utilizzato questa proprietà per determinare come varia la forza svelenante di fronte alla cianamide a seconda dei trattamenti e delle aggiunte che si fanno al terreno.

Esperienza XIV — Prove di germinazione con riso — I tipi di terreno sperimentati furono:

1. Terreno del Campo sperimentale di Pomigliano d'Arco mantenuto da oltre sei mesi nel Laboratorio per controllo.

2. Il medesimo terreno lavato abbondantemente e ripetutamente con acqua. Le acque di lavaggio prima di essere decantate, venivano lasciate sedimentare in modo da asportare via tutte le sostanze solubili nell'acqua, rispettando le particelle argilliformi.

3. Parte sabbiosa della terra lavata. Dopo aver asportate le parti solubili si è cercato portar via tutta la materia argilliforme facendo rimanere la parte sabbiosa del terreno, ossia la più specificamente pesante. A questo fine si è impiegato l'apparecchio di Kühne.

4. Terreno trattato con acido cloridrico e poi con carbonato sodico secondo il metodo descritto.

5. Terreno calcinato secondo sopra.

6. Terreno calcinato con l'aggiunta di acido umico *(f)* allo

(*f*) L'acido umico è stato preparato dal letame (di pecora) maturato per due anni, stemperandolo in soluzione di carbonato sodico al 10 $^0/_0$ e precipi-

stato colloidale. A gr. 93,8 di terra calcinata si sono aggiunti gr. 27,37 di acido umico, che conteneva il 75,89 °/₀ d'acqua. Poichè il terreno di Pomigliano d'Arco contiene il 6,2 °/₀ di sostanza organica si è così ricostituito in questo terreno, sotto forma di acido umico, la sostanza organica distrutta dal calore.

7. Terreno calcinato con l'aggiunta di umato ammonico (*g*) (gr. 93.8 di terra calcinata, gr. 6.2 d'umato d'ammonio).

8. Terreno calcinato, contenente il 10 °/₀ di chabasite.

9. Terreno calcinato, contenente il 10 °/₀ di analcimo.

La tecnica seguita fu la seguente:

Per ognuna delle 9 serie di tipi di terra fu impiegata circa una dozzina di tubi di saggio. In ogni tubo da saggio furono posti 10 gr. del rispettivo terreno, perfettamente essiccato alla temperatura ordinaria, aggiungendo con apposita pipetta 2 cc. di una soluzione di cianamide al 4,2 °/₀₀. In tal modo il terreno si imbeveva di tale soluzione, ma non completamente.

Tutti i tubi furono tappati con tappi di sughero.

Furono fatti sempre controlli, per ogni serie, impiegando acqua distillata invece della soluzione di cianamide.

Ogni tre giorni, per ogni serie, si prendeva un tubicino e vi si versavano 6 cc. d'acqua rimescolando esattamente acqua e terra con apposito spirale. Dopo qualche minuto si aggiungevano 5 grani di riso per ogni tubo. Ora i tubicini venivano lasciati senza tappo e dopo 6 giorni, versando il contenuto del tubicino in un piatto, si prendevano i 5 grani di riso e si passavano in un piccolo cristallizzatore con acqua di conduttura, per seguire il processo di germinazione se era già iniziato o per notare il giorno in

---

tando il liquido filtrato su carta con acido solforico diluito. Il precipitato è stato di nuovo sciolto nella quantità sufficiente di soda, filtrato su carta e poi di nuovo precipitato con acido solforico e lungamente lavato. Per questa esperienza si è adoperato tale acido umico non completamente essiccato nel dubbio che col completo essiccamento esso potesse perdere le sue proprietà colloidali.

(*g*) L'umato ammonico è stato preparato dall'acido umico, il quale è perfettamente solubile in ammoniaca anche diluitissima dando soluzioni nere, che attraversano rapidamente i filtri di carta senza lasciare residuo. La soluzione filtrata viene concentrata a b. m. e poi essiccata a 100°. La massa nera che così si ottiene mantiene sempre la proprietà di essere completamente solubile nell'acqua.

cui la germinazione si iniziava. Dopo 15 giorni dalla semina si facevano misurazioni dell'altezza delle piante sviluppate.

Con tale modo di operare il terreno veniva lasciato a contatto con una soluzione al 4,2 ‰ di cianamide rispettivamente per 3, 6, 9. 12. ecc., fino a 24 giorni. Tale contatto avveniva fra 2 cc. di soluzione al 4,2 % e gr. 10 di terra, ossia in un rapporto fra acqua e terreno vicino a quello del terreno agrario e quale l'esperienza VII aveva dimostrato essere il più adatto per ottenere il più rapido svelenamento. Dopo tale contatto la soluzione che imbeveva il terreno veniva diluita quattro volte e in questa soluzione venivano immersi i grani di riso, ossia in una soluzione, che avrebbe dovuto contenere l' 1,05 ‰ nei casi in cui i terreni adoperati erano rimasti inattivi di fronte alla cianamide. In queste condizioni, ossia in presenza di una soluzione di cianamide all' 1,05 ‰ i semi non germinavano. Se al contrario i semi germinavano e davano piantine sane, come nei controlli. significava che lo svelenamento era avvenuto e cheil titolo della cianamide nella soluzione si era abbassato al disotto dell' 1 ‰.

Il metodo ha dato risultati nettissimi. Mi risparmio di riportare le osservazioni. per economia di spazio e perchè, per incidenti occorsi durante la lunga e complicata esperienza ne ho dovuto ripetere alcune parti, in periodi di tempo sempre più freddi. in cui la germinazione del riso era più lenta, sicchè i risultati non possono essere raccolti in una sola tavola e le diverse tavole riuscirebbero troppo ingombranti.

I risultati dell'esperienza furono i seguenti:

1. La terra naturale che non ha subito alcun trattamento, lasciata a contatto per 3 giorni in una soluzione di cianamide al 4.2 ‰ nelle condizioni sopradescritte. permette la germinazione dei semi di riso.

2. Non si sono avute differenze apprezzabili fra la terra naturale n. 1 e la terra lavata n. 2. sicchè è da ritenere che i principi solubili del terreno non abbiano azione sul fenomeno.

3. Togliendo al terreno tutta la sua materia argilliforme. ossia disperdendo nell'acqua tutto ciò che vi è di colloidale nel terreno, si ha che questo perde la proprietà di svelenarsi. Infatti la serie 3 (parte sabbiosa del terreno) non ha presentata germinazione.

4. Similmente come era da prevedersi, la serie 4 e 5, (terreno trattato con acidi ed alcali. Terreno calcinato).

5. Invece aggiungendo alla terra calcinata colloidi organici e zeoliti si è potuto dimostrare con sicurezza che il terreno riacquista la proprietà di trasformare la cianamide che aveva interamente perduto con la calcinazione.

ESPERIENZA XV — COMPORTAMENTO DELLA CIANAMIDE DI FRONTE AL GELO ACIDO SILICICO E AL GELO IDRATO DI ALLUMINIO — Come sopra è stato detto le determinazioni quantitative della cianamide non possono eseguirsi quando la soluzione da analizzare contiene elementi colloidali allo stato disperso, allo stato di « solo »: quando invece si pone la cianamide in contatto di sostanze colloidali perfettamente coagulate e allo stato di geli irreversibili allora è possibile far determinazioni precise di cianamide nelle soluzioni esattamente filtrate su carta.

Per questa esperienza si sono preparati i geli di acido silicico e d'idrato di alluminio nel modo seguente:

L'acido silicico è stato ottenuto trattando una soluzione concentrata di silicato potassico con acido cloridrico e lavando con acqua distillata il precipitato fino a scomparsa dei cloruri con $AgNO^3$;

L'idrato d'alluminio è stato preparato precipitando con ammoniaca una soluzione concentrata di solfato d'alluminio e lavando il precipitato ottenuto con acqua distillata fino a scomparsa di reazione col liquido di Nessler.

200 gr. dei due geli, perfettamente scolati e resi omogenei. sono stati accuratamente impastati con 200 gr. di terra calcinata.

I due impasti così ottenuti si sono messi a seccare sopra mattonella.

L'esperienza è stata impiantata con tre serie di tubi.

1ª serie — 3 tubi con 75 gr. di terra calcinata.

2ª serie — 3 tubi con 75 gr. dell'impasto; terra calcinata più acido silicico. L'impasto conteneva il 9,804 % di SiO^2 allo stato di gelo — acido silicico e il 7.69 di acqua %.

3ª serie — 3 tubi con 75 gr. dell'impasto: terra calcinata, idrato di alluminio. L'impasto conteneva il 2,25 % di Al^2O^3 all stato di gelo-idrato di alluminio e il 19,73 di acqua.

In ciascun tubo furono aggiunti cc. 20 di una soluzione di cianamide al 4.2 ‰. I due tubi furono tappati con sughero, paraffinati e tenuti in termostato a circa 25°.

Al momento dell'analisi nei tubi della 1ª serie furono aggiunti cc. 80 di acqua, in quelli della 2ª serie cc. 74,23 e in quelli della 3ª 65,2 cc. di H^2O.

Le determinazioni furono fatte in doppio su 25 cc. dei rispettivi filtrati.

	Cianamide iniziale	Cianamide finale		
		Dopo 6 giorni	Dopo 12 giorni	Dopo 18 giorni
1ª Serie — Terra calcinata	0.0840	0,0730	0.0685	0.0682
2ª » — Terra calcinata + acido silicico	0.0810	0.0798	0.0768	0,0709
3ª » — Terra calcinata + idrato di alluminio	0.0840	0.0659	0.0466	0.0285

Da questa esperienza si può concludere che il gelo-idrato d'alluminio è attivissimo per far scomparire la cianamide da una soluzione: bastano pochi grammi di esso per cento grammi di terra calcinata onde restaurare nel terreno l'ordinaria attività perduta colla calcinazione. Al contrario il gelo-acido silicico non dimostra alcuna azione, anzi, se fosse lecito trarre conclusioni da una sola esperienza, abbassa anche di più la tenue azione della terra calcinata (assorbimento negativo?). Ciò concorda coi risultati della pratica agraria la quale ha trovato, che i terreni sabbiosi sono poco adatti alle concimazioni col kalkstickstoff. Quando poi si rifletta che, secondo gli studi del Gedroiz [1] sulle terre acide russe, quelle medesime condizioni che favoriscono l'accumulo di silice tendono ad allontanare l' idrato di Fe e Al dagli strati superficiali del terreno, l'accordo fra i risultati dell'esperienze in campo con quelle di laboratorio apparirà più concludente. Può così trovarsi una spiegazione per la diversità degli effetti

[1] Gedroiz — (citato da Eherenberg).

concimanti del kalkstickstoff ponendola in relazione con la quantità e qualità dei colloidi presenti nel terreno. Come si sa l'Eheremberg ([1]) nella sua monografia sui rapporti fra chimica colloidale e agricoltura, in base ai sopra citati studi del Gedroiz, spiega il differente comportamento dell'acido silicico da una parte e dell'idrato di Fe e di Al dall'altra colla diversità della loro carica elettrica. La mia esperienza porterebbe alla conclusione, che nella trasformazione agraria del kalkstickstoff i colloidi elettro positivi sarebbero particolarmente attivi.

Attualmente l'importanza dei geli nello studio delle funzioni del terreno agrario, come per primo fu posto in luce dal Van Bemmelen ([2]) viene ogni giorno più riconosciuta. Il Cornu ([3]) sostiene addirittura che la decomposizione delle rocce, quale avviene alla superfice della terra, sotto l'infiuenza degli agenti atmosferici e delle vicissitudini delle stagioni è essenzialmente caratterizzata dalla formazione di geli accanto a piccole quantità di elettroliti, come solfato di calcio, solfato di ferro, bicarbonato di calcio ecc.; mentre nelle profondità le rocce si decompongono dando origine a cristalloidi. Dovunque vi è uguaglianza di condizioni, pressione costante, temperatura costante si formano cristalloidi, dove invece tali condizioni sono variabili, si formano sostanze colloidali: quindi la superficie della terra, ossia il terreno agrario tende a trasformarsi in una zona colloidale avvolgente la terra stessa.

Inoltre il Cornu ha posto in rilievo l'importanza del clima nella decomposizione colloidale delle rocce: una medesima roccia ad esempio, il feldspato noi nostri climi temperati dà origine al gelo — silicato di alluminio, mentre nei tropici dà origine alla laterite rossa che è il gelo — idrato d'alluminio. La formazione dei geli varia a seconda dei climi e si può, secondo il Cornu, istituire una vera geografia dei geli e porre in relazione la costituzione colloidale delle diverse zone con la diffusione delle specie vegetali ed animali. Io ritengo che tale questione sia estremamente importante per la pratica agraria in ordine all'avvenire del kalkstickstoff come concime perchè solo allora potranno attendersi

([1]) Eherenberg — (Koll. Zeitschr., Bd. III, fasc. V, 1908).
([2]) Van Bemmelen (Landw. Ver. Staz., Bd. XXXV, p. 69 (1888).
([3]) Cornu — Koll. Zeitschr., Bd. IV, fasc. IV, 1909).

effetti concimanti sicuri dalla calciocianamide, quando sarà ben nota l'efficacia dei singoli geli nella trasformazione della cianamide e la costituzione colloidale della regione.

Per quanto si riferisce al gelo — idrato di ferro io credo che esso debba comportarsi come quello di alluminio perchè ugualmente elettropositivo: similmente io credo, che il gelo — silicato di alluminio debba essere ugualmente attivo nello svelenamento, almeno per quanto si può giudicare dall'esperienza. La questione diventa più complessa nel caso degli acidi umici. Nella esperienza XIV io ho trovato che impastando sospensioni di acido umico e soluzioni di umato d'ammonio con terra calcinata e poi essicando e polverizzando l'impasto si ha germinazione del riso su questo impasto, imbevuto di soluzione di cianamide, mentre nelle identiche condizioni, su terra calcinata il riso non germina, il che dimostra che la terra calcinata se è impastata con acidi umici riacquista il potere di trasformare la cianamide. Pur tuttavia la pratica agraria ha mostrato che le concimazioni col kalkstickstoff danno cattivo risultato nei terreni ricchi di humus, ossia in terreni abbondantemente forniti di sostanze colloidali organiche. Io credo che ciò possa spiegarsi ammettendo appunto, che la cianamide si trasformi in presenza di sostanze umiche in carbonato d'ammonio e che il carbonato d'ammonio peggiori le condizioni agrarie di simili terreni solubilizzando l'humus allo stato d'umato d'ammonio.

Invero nella questione che attualmente si dibatte fra l'Eheremberg e il Rohland [1] sull'influenza dello stato colloidale delle terre coltivate in ordine alla loro produttività agraria, non si è fatta abbastanza nettamente la distinzione fra colloidi allo stato di « sol » e colloidi allo stato di « gel ». A mio modo di vedere, lo stato di « sol » nel senso di Eheremberg è sfavorevole alla vegetazione, mentre i colloidi coaugulati nel senso di Rohland costituiscono una difesa dei principi nutritizi contenuti nel terreno. Tutti i mezzi, infatti, con cui vengono migliorati i terreni troppo colloidali, congelamento, essiccameuto, debbio, aggiunta di elettroliti polivalenti ecc. agiscono appunto nel senso di mantenere coagulati i colloidi del suolo.

Ora se un terreno molto umico è concimato con kalkstickstoff,

[1] Rohland — (Koll. Zeitschr., Bd. V, fasc. V, 1909).

si avrà in ultima analisi formazione d'umato d'ammonio. ossia di una soluzione colloidale stabile che peggiorerà grandemente le condizioni fisiche della terra coltivata.

ESPERIENZA XVI — COMPORTAMENTO DELLA CIANAMIDE DI FRONTE ALLE ZEOLIT. Secondo Van Bemmelen ([1]) ai costituenti colloidali del terreno agrario appartengono in prima linea le zeoliti amorfe (o silicati idrati amorfi) del terreno. Esse rimangono per un tempo indeterminato in sospensione nell'acqua pura, sono coagulate dagli elettroliti, si essiccano in masse dure compatte, hanno insomma tutte le proprietà degli idrogeli e alla lor presenza deve presumibilmente la terra fine in massima parte il suo potere d'assorbimento. Poichè finora non è riuscito l'isolameuto di queste sostanze. io ho studiato il comportamento della cianamide di fronte ad alcune zeoliti cristallizzate.

Le zeoliti sperimentate sono state fornite dalla casa Krantz di Bonn e sono le seguenti :

Natrolite di Boemia (metasilicato idrato di Al e Na)
Scolecite d'Irlanda (metasilicato idrato di Al e Ca)
Analcimo del Tirolo (trisilicato idrato di Al e Na)
Cabasite della Nuova Scozia (trisilicato idrato di Al e Ca)

Tali zeoliti sono state pestate in mortai di bronzo fino ad ottenere una polvere finissima e tale da passare allo staccio di Kahl. 00.

100 gr. di ciascuna zeolite sono stati posti rispettivamente in 4 tubi di vetro versandovi sopra 20 cc. di una soluzione di cianamide al 4.2 $^0/_{00}$. Contemporaneamente in un 5° tubo sono stati introdotti 20 cc. della medesima soluzione per controllo.

I tubi, chiusi nel solito modo, sono stati mantenuti in termostato a circa 25° per 12 giorni.

Al momento dell'analisi sono aggiunti in ogni tubo 80 cc. di acqua. Le determinazioni della cianamide sono state, al solito, eseguite in doppio su 25 cc. dei filtrati.

([1]) Van Bemmelen — (loc. cit.).

	Ciano iniziale	Ciano finale dopo 12 giorni a 25°
Soluzione sola	0,0840	0,0836
» con natrolite. .	0.0840	0 0235
» con scolecite. .	0.0840	0.0148
» con analcimo .	0,0840	0.0159
» con cabasite . .	0.0840	0.0168

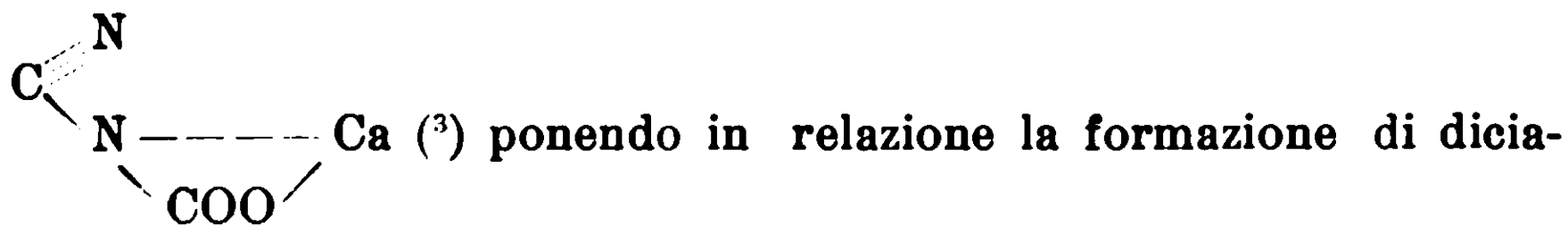
Questa esperienza dimostra che le zeoliti cristallizzate possiedono eminentemente il potere di trasformare la cianamide, per cui. può dedursi che le zeoliti, che si presumono esistere nel terreno allo stato colloidale debbono essere anche maggiormente capaci di operare tale trasformazione. Parrebbe, a prima vista, che ammettendo nelle zeoliti cristallizzate la proprietà di trasformare la cianamide venga contradetta la tesi fondamentale di questo lavoro, secondo la quale. tale proprietà è messa in relazione collo stato colloidale. Ma la contradizione è soltanto apparente, anzi viene a confermare la tesi stessa, perchè, com'è noto sopratutto per gli studi del Zambonini ([1]) le zeoliti benchè cristallizzate presentano una struttura analoga a quella degli idrosoli. ossia una impalcatura solida (sia miceilare nel senso di Van Bemmelen o alveolare nel senso di Bùtschli) le cui pareti sono in grado di mantenere aderente uno strato d'acqua per forza d'assorbimento e senza alcun rapporto stechiometrico cosichè, mentre durante le idratazioni e le disidratazioni chimiche si trovano una a fianco dell'altra molecole idratate e melecole disidratate, nel caso degli idrogeli e delle zeoliti crista'line il grado d'idratazione e di disidratazione è uguale per tutte le melecole. Gli ultimi studi del Weimarn ([2]) sulle proprietà vettoriali delle molecole rendono perfettamente comprensibile una zeolite cristallina comportantesi come una sostanza colloidale.

([1]) Zambonini — Atti R. Acc. Lincei, XVIII, fasc. II, 1° semestre (1909).
([2]) Von Weimarn — (Koll. Zeitschr., Bd. VI, fasc. I, 1910).

Meccanismo della trasformazione del kalkstickstoff nel terreno agrario.

1. TRASFORMAZIONE DELLA CALCIOCIANAMIDE IN CIANAMIDE. — La forma di combinazione, in cui si ottiene il kalkstickstoff nelle officine e in cui si somministra come concime lasciando da parte le alterazioni che il concime può subire nella sua conservazione è quella di sale bicalcico della cianamide CN^2Ca. Secondo gli studi del Drechsel [1], a contatto con l'acqua tale sale entra in soluzione subendo una dissociazione idrolitica secondo l'equazione:

$$2CN^2Ca + 2H^2O = (CN^2H)^2Ca + Ca(OH)^2$$

con formazione del sale monocalcico della cianamide e separazione della metà del calcio allo stato di idrato. L'esistenza del sale monocalcico nella soluzione circolante nel terreno non può essere che effimera e tutti gli sperimentatori sono d'accordo nell'ammettere che in definitiva nel terreno agrario il calcio abbandoni completamente la cianamide. Variano però le vedute sul meccanismo del fenomeno; secondo il Löhnis è l'acido carbonico del suolo, che per azione diretta toglie il calcio dalla calciocianamide sotto forma di carbonato di calcio, mentre secondo il Kappen [2] il terreno agrario assorbe fisicamente il calcio lasciando indietro, libera nella soluzione, la cianamide. Dal canto mio fin dal 1906 io ho sostenuto una terza opinione ossia che per azione dell'acido carbonico si formi il sale calcico dell'acido cianamido-carbonico

C(≡N)(—N——Ca)(—COO—) [3] ponendo in relazione la formazione di diciandiamide colla evaporazione della soluzione di detto sale, e dimostrando come il detto sale, se rimane invece in soluzione nel terreno, per ulteriore azione dell'acqua e dell'acido carbonico, viene decomposto in carbonato di calcio e cianamide.

[1] Drechsel — (Journ. f. prakt. Chemie, XI, 209; XIV, 201; XXI, 77).
[2] Kappen — Landw. Ver. Stat., Bd. LXVIII, p. 301 (1908).
[3] Meyer — I. prakt. Chemie (2) 18, p. 419.

Questo mio modo di vedere era fondato sul comportamento affatto speciale che la soluzione di calciocianamide presenta di fronte a una corrente di anidride carbonica. Se si agita per un po' di tempo una certa quantità di kalkstickstoff con tre o quattro volte il suo peso d'acqua e dopo filtrazione si sottopone la soluzione di calciocianamide così ottenuta ad una corrente di anidride carbonica si osserva, che per una mezz'ora le bolle di CO^2 sono completamente assorbite senza contemporanea formazione di carbonato di calcio e che poi quasi d'improvviso la soluzione si rapprende in una massa bianca di cristalli del sale calcico deil'acido cianamido-carbonico, così densa, specialmente se si raffredda con ghiaccio, che il recipiente può capovolgersi senza perdita. Aggiungendo acqua di calce o acqua di barite alla soluzione di calciocianamide si può per molto tempo far passare anidride carbonica senza che si abbia alcun precipitato di carbonato di calcio o di bario, il che dimostra, che il CO^2 ha per la calciocianamide una affinità maggiore ohe non per l'idrato di Ca e di Ba e rende molto probabile, che il sale calcico dell'acido cianamido-carbonico abbia una esistenza, sia pure breve, nei terreni concimati con il kalkstickstoff.

Comunque, qualunque ne sia il meccanismo, tutti sono d'accordo nel ritenere, che nella soluzione della calciocianamide a contatto col terreno si abbia rapidamente una separazione fra la cianamide e il calcio e, in ordine a ciò, in tutte le esperienze di questo lavoro si sono sempre adoperate soluzioni pure di cianamide.

2. TRASFORMAZIONE DELLA CIANAMIDE IN UREA. — L'idea già da me enunciata nella mia seconda nota che la cianamide nel terreno agrario si trasformi in urea per cause fisico - chimiche e che quindi l'urea venga ad esistere in modo reale e concreto nel terreno concimato con kalkstichstoff, è dimostrata sperimentalmente in questo lavoro colle esperienze IX, X, XI.

Qui ora è da discutere sulle cause fisico - chimiche che determinano il fenomeno. Dalle mie esperienze risulta, che la trasformazione in urea della cianamide non avviene nella soluzione circolante del terreno ma nello strato - limite fra soluzione e superficie delle particelle solide e che questa trasformazione è tanto più rapida, quanto più estesa è questa superficie e quanto più è distesa la membrana liquida che avvolge le particelle di modo che

l'optimum delle condizioni si realizza quando si ha il massimo contatto materiale fra molecole di cianamide e le particelle solide del terreno. D'altra parte le mie esperienze dimostrano, che la idrolisi della cianamide è in stretta relazione colle proprietà colloidali del terreno, perchè annullando queste proprietà in un terreno colla calcinazione o col trattamento con acidi e con alcali, il terreno perde la facoltà di trasformare la cianamide, mentre poi riacquista tale facoltà perduta quando venga mescolato con sostanze colloidali ben definite. I due gruppi di esperienze conducono a questa conclusione, che solo gli elementi colloidali del terreno sono attivi nel fenomeno, e che sono attivi appunto, perchè lo stato colloidale è legato ad un'enorme estensione della superficie. Si comprende che è quì indifferente considerare i colloidi allo stato di « fase dispersa » o di « gel » perchè il Van Bemmelen ha dimostrato, che le particelle colloidali, anche incuneate nell' edificio di un gelo, presentano le loro pareti libere alla circolazione delle soluzioni.

Mi si permetta presentare alcuni calcoli (in forma molto approssimativa) per dare un'idea dell'influenza dei colloidi nel fenomeno. Le mie esperienze sono state generalmente condotte con 100 grammi di terra, passati allo staccio di 1 mm., con 20 cc. di una soluzione di cianamide al 4,2 ‰. Calcolando a 60 cmq. l'estensione superficiale di un grammo di terra contenente particelle di 1 mm. di diametro e a 16000 mq l'estensione superficiale di 1 cmc. di acqua ridotta alla sua estrema sottigliezza ossia ad un solo strato di molecole si ha che, nelle condizioni da me adottate, si trova una superfice solida di 0, 6 mq. di fronte a un velo liquido di 320000 mq ; il che implica, che attorno ad ogni particella solida vi sono 500000 strati unimolecolari di acqua. Se immaginiamo ora che il terreno adoperato contenga il 10 % di colloidi e che questi colloidi presentino l'estensione superficiale di 600 mq. (1. gr. di oro colloidale presenta appunto la superficie di 60 mq) noi avremo ora che soltanto 500 strati unimolecolari di acqua saranno avvolti attorno alla superficie solida, o, in altri termini, che un numero di molecole di cianamide 1000 volte maggiore che non nel caso precedente sarà a contatto materiale cogli elementi del terreno.

Oltre che di questo maggior contatto materiale, immediatamente raggiunto per via della distensione del velo liquido, bisogna tener conto di un'altra possibilità. Secondo il teorema del Gibbs, quando una soluzione è a contatto con la superficie di un'altra fase, le molecole del soluto si concentrano su questa superficie tutte le volte, che per via di una tale concentrazione si viene a diminuire la tensione superficiale del solvente; anzi, secondo la generalizzazione, che di tale teorema ha recentemente fatto Wo. Ostwald, [1] tale concentrazione nello strato - limite (assorbimento) avverrebbe sempre, quando il potenziale di qualsiasi forma d'energia (meccanica, elettrica, termica ecc..) esistente in detto strato viene ad essere abbassato in forza dell'assorbimento. E' chiaro che ammettendo l'assorbimento della cianamide da parte del terreno agrario si viene a riconoscere che nello strato limite fra solido e liquido (e anche fra liquido e gas) si deve avere una maggiore concentrazione di cianamide che non nel rimanente della soluzione.

Ora, ha luogo definitivamente tale assorbimento nel terreno? Secondo l'Immendorf [2] e secondo il Lôhnis il terreno agrario si svelena appunto perchè assorbe la cianamide; secondo il Menozzi e il Kappen invece il terreno agrario non possiede tale proprietà; infatti agitando una soluzione di cianamide con un pò di terra non si ha alcuna diminuizione apprezzabile del titolo della cianamide. E cio è esatto. Pur tuttavia nelle condizioni da me scelte per le esperienze (gr; 100 di terra per 20 cc. di soluzione) si deve ammettere che un assorbimento abbia luogo, benchè piccolo e appena rilevabile analiticamente: diversamente riuscirebbe difficile spiegare la proporzione grande di cianamide, che scompare nei primi momenti della reazione (vedi Esp. II. - decorso dopo $^1/_4$ d'ora) e le regolarità quantitative in ordine alla concentrazione, quali sono state poste in evidenza nella Esp. III.

In ogni caso l'assorbimento ha una azione secondaria nel processo che, nei primi momenti della reazione consiste nel determinare nello strato - limite una maggiore concentrazione di cianamide che non nel rimanente della soluzione, mentre, ulteriormente, si limita a sostituire in questo strato le molecole di cianamide mano

(1) Ostwald — Wo. Grundriss der Kolloidchemie. Dresden, Verlag von Th. Steinkopff (1909), p. 435.
(2) Immendorf — Calciumcyanamid, Stuttgart (1907).

mano che queste vengono idrolizzate in urea. La parte essenziale del processo avviene appunto nello strato - limite quando le molecole a contatto colla superficie solida s'idrolizzano ed è una azione puramente catalitica, una vera azione di contatto, un fenomeno di superficie.

Circa il meccanismo di tali fenomeni noi ancora poco sappiamo. I fisici sono d'accordo nel ritenere che nello strato - limite fra due fasi regnano condizioni estremamente diverse da quelle esistenti nelle fasi massive: il Lagergreon vi ammette ad es. pressioni elevatissime; il von Weimarn [1] considera lo strato superficiale di un solido come un liquido fortemente compresso e lo strato superficiale di un liquido come un gas sotto forte pressione. Inoltre secondo J. J. Thomson [2] non soltanto la velocità di reazione ma anche la costante di equilibrio di una reazione chimica assumono valori diversi nella superficie di separazione. E' quindi, ammissibile, che la cianamide composto idrolizzabile ma che pur tuttavia si mantiene pressochè inalterato nella soluzione acquosa possa combinarsi con acqua quando sia messo in presenza di una superficie enormemente sviluppata, che in queste caso agirebbe da catalizzatore accelerando la velocità della sua idrolisi ordinariamente lentissima.

Questa spiegazione fisica del fenomeno basata sull'aumento di pressione e sullo speciale addensamento molecolare che si verificherebbe nello strato limite non è forse sufficiente. Altre particolarità dello strato - limite debbono certamente agire come fattore dell'idrolisi. Secondo le vedute della moderna chimica colloidale le particelle colloidali, sia disperse, sia gelificate sono da considerare come centri di attrazione e di fissazione per le molecole sciolte dei cristalloidi ad es. - dei sali, di modo che lo strato di soluzione salina che è immediatamente a contatto colle superfici colloidi è enormente più concentrata che non il rimanente della soluzione. Ad es. per quanto si riferisce al terreno agrario, che è stato appunto impiegato in queste esperienze, è noto da lungo tempo con quale rapidità gli strati superiori del suolo assorbono la potassa, l'ammoniaca, l'acido fosforico e con quale forza trat-

(1) Von Weimarn — (loc. cit.).

(2) S. S. Thomson — Applic. of Dyn to Phys. und Chemie. London, 203, 234, ecc.

tengono tali elementi preziosi per le coltivazioni di fronte all'azione dilavante e lisciviante delle piogge. Se adunque le particelle di un terreno imbevuto d'acqua presentano nella zona di separazione solido - liquido una grande concentrazione di sali, poi chè, come risulta dalla esperienza VI, la presenza dei sali è sufficiente per determinare l'idrolisi della cianamide, si può ritenere che nello strato - limite si realizzino condizioni particolarmente favorevoli per una grande accelerazione della idrolisi.

Ma il fattore più importante nel fenomeno è a mio modo di vedere rappresentato da un'altra proprietà caratteristica dei colloidi, ossia dalla proprietà, che essi hanno d'assorbire dalle soluzioni joni con determinata carica elettrica. Così, secondo il Freundlich [1] — il solo trisolfuro d'arsenico, coagulando per mezzo di un sale assorbe i cationi del sale, il gelo-idrossido di manganese secondo van Bemmelen [2] in presenza di cloruro, nitrato, solfato di potassio assorbe la potassa lasciando indietro nella soluzione il radicale acido; mentre i geli-idrossidi di ferro e di alluminio secondo il Warrington [3] dai sali di ammonio assorbono l'acido e sviluppano ammoniaca. Sono inoltre noti i composti jonici d'assorbimento delle albumine, la cui esistenza è stata invocata dal Loeb e dal Pauli per spiegare la dinamica dei fenomeni vitali. In breve negli strati limite possono immaginarsi grandi concentrazioni di acidi o di alcali a seconda della natura chimica del corpo assorbente ed è risaputo (vedi le esperienze in riguardo nella mia II nota) come in tali condizioni l'idrolisi della cianamide in urea decorra rapidamente.

3. — Trasformazione dell' urea in carbonato d'ammonio — I dati sperimentali di questo lavoro non sono ancora sufficienti per chiarire il meccanismo di questa trasformazione. Certamente non può escludersi, che le medesime azioni chimico-fisiche, le quali sono in atto nella idrolisi della cianamide, possono anche determinare l'idrolisi dell'urea, ma, poichè l'urea è di gran lunga più resistente all'idratazione che non la cianamide. la sua trasformazione dovrebbe essere lentissima, o almeno molto più lenta di

(1) Freundlich — (Koll. Zeitschr., Bd. I, fasc. XI, 1907).
(2) Van Bemmelen — (loc. cit).
(3) Warrington — I. f. prakt. Chemie, 104, pag. 316 (1869).

quanto risulta dall'esp. IX. E' molto probabile quindi che le specie microrganiche ureofaghe, così diffuse nel terreno agrario intervengono nel fenomeno sia direttamente, sia colle loro ureasi.

4. — FISSAZIONE DELL'AMMONIACA DA PARTE DEL TERRENO AGRARIO. — I prodotti terminali dell' evoluzione del Kalkstickstoff sono minerali: CO^2 e NH^3. Ora si sa, che l'ammoniaca non rimane nella soluzione circolante nel terreno. ma è rapidamente assorbita dal terreno. Io credo che tale assorbimento eserciti un'influenza grandissima sull'andamento generale del fenomeno, perchè com'è noto. una reazione chimica è grandemente accelerata quando i prodotti della reazione possono scomparire. Cito a questo proposito il seguente esempio di Wihl. Ostwald [1]: « Se il sale di un acido grasso allo stato di soluzione viene in contatto con una superficie molto sviluppata non soltanto si accumulerà su questa superficie la maggior parte dell'acido. reso libero dall'idrolisi. ma per il mantenimento dell'equilibrio nell'interno della fase l'idrolisi del sale verrà corrispondentemente accelerata ».

Esperienze con carbone.

Per dimostrare, che la causa della trasformazione idrolitica della cianamide risiede nella superficie sviluppata dalle sostanze colloidali del terreno, nelle esperienze che seguono si è sostituito al terreno agrario il carbone. Con questa sostituzione si è voluto studiare il comportamento di una soluzione di cianamide di fronte ad un sospensoide come il carbone. essendo questo fra le sostanze più note e meglio studiate dal punto di vista della chimica colloidale. In maniera sorprendente, come risulterà dalle esperienze che seguono, il comportamento di una soluzione di cianamide di fronte al carbone è perfettamente analogo a quelle verso il terreno agrario. il che pone fuori di ogni dubbio. che sono appunto le sostanze colloidali del terreno quelle che intervengono nel fenomeno.

ESPERIENZA XVII. — COMPORTAMENTO DI UNA SOLUZIONE DI CIANAMIDE DI FRONTE AL CARBONE. Il carbone impiegato in queste ricerche è stato un carbone animale commerciale lavato con H Cl e poi con acqua fino a scomparsa di ogni reazione acida e quindi seccato in stufa a 110°.

(1) Ostwald Wihl. — Z. f. physik. Chemie, 62, pag. 512 (1908).

Per ottenere un'imbibizione del carbone analoga a quella descritta nella esp. VII per il terreno si dovettero impiegare 50 cc. di soluzione per 50 gr. di carbone.

In questa esperienza furono adoperate 12 bevute contenenti ognuna 50 gr. di carbone con 50 cc. di soluzione di cianamide al 4,2 $^0/_{00}$. Le bevute furono tenute in termostato a circa 25°, tappate come al solito. Al momento dell'analisi si versavano nella bevuta 200 cc. d'acqua, si rimescolava il tutto per $^1/_2$ ora precisa e indi si filtrava rapidamente alla pompa. Su porzioni aliquote del filtrato si facevano determinazioni di cianamide (2 prove da 25 cc. l'una)

	Cianamide iniziale in gr.	Cianamide finale presente in gr.	Cianamide finale presente %	Cianamide finale scomparsa in gr.	Cianamide finale scomparsa %	Azoto iniziale	Azoto finale presente in gr.	Azoto finale presente %	Azoto finale scomparso in gr.	Azoto finale scomparso %	Azoto ureico presente nella soluzione %
Dopo 1 ora . .	0,21	0.1617	77,0	0.0483	23.0	0,14	0.112	80,0	0.028	20.0	3,0
» 6 ore . .	0.21	0,1533	73.0	0.0567	27,0	0,14	0.105	75,0	0.035	25.0	2,0
» 1 giorno .	0,21	0,1323	63.0	0,0777	37.0	0.14	0,1015	72,5	0,0385	27,5	9,5
» 3 » .	0.21	0,1076	51,2	0,1024	48.8	0,14	6,0868	62,0	0,0532	38.0	10.8
» 5 » .	0.21	0,0966	46.0	0.1134	54.00	0.14	0.0896	64,0	0,0504	36.1	18.0
» 7 » .	0,21	0.0756	36,0	0.1344	64.00	0,14	0.0892	63,7	0,0508	36,3	27,7
» 9 » .	0.21	0.0593	28,2	0,1507	71.8	0,14	0.0833	59.5	0,0567	40,5	31,3
» 15 » .	0,21	0,0084	4.0	0,2016	96.0	0.14	0.0644	46,0	0.0756	54,0	42,0
» 22 » .	0,21	0.0	0	0,2100	100	0,14	0,077	55,0	0,063	45.0	55,0
» 30 » .	0,21	0.0	0	0,2100	100	0,14	0.0745	53,2	0.0655	46.8	53,2

Contemporaneamente alle sopradescritte 12 bevute furono messe in termostato altre bevutine con 50 cc. di soluzione di cianamide al 4,2 $^{0}/_{00}$ senza carbone. Dopo 30 giorni il titolo in cianamide di questi controlli si dimostrò pressochè inalterato.

Dalla tavola risulta. che l'andamento generale della trasformazione chimica è analogo sia nel caso del carbone che del terreno. Sembra però che quella parte di cianamide che scompare dallà soluzione non per trasformazione chimica. ma per puro e semplice assorbimento nei primi minuti del contatto, sia maggiore nel caso del carbone. Infatti dopo 6 ore di contatto col carbone scompare dalla soluzione il 27 $^{0}/_{0}$ di cianamide. mentre dopo 6 ore di contatto col terreno agrario scompare soltanto il 10 $^{0}/_{0}$ (vedi esp. II).

Nell'ultima colonna della tavola (II colonna) sono riportate le differenze fra i percenti della colonna 8 e della colonna 3. Si presume che tale differenza rappresenti l'azoto ureico più l'azoto ammoniacale che si forma dall'idrolisi della cianamide. Per quanto riguarda l'azoto ammoniacale, la sua presenza fu dimostrata sperimentalmente. distillando su magnesia nel vuoto 100 cc. della soluzione filtrata corrispondente ail' 11^{a} bevuta della sopra descritta esperienza dopo 22 giorni di permanenza in termostato. Si ebbero gr. 0.0126 di NH^{3}, corrispondenti al 22,5 di N ammoniacale presente nella soluzione al 22^{0} giorno di esperienza: in tale momento la quantità d'urea presente sarebbe del 32,5 $^{0}/_{0}$ (55 $^{0}/_{0}$ — 22.5 = 32,5 $^{0}/_{0}$).

La dimostrazione, che l'urea si formi effettivamente anche a contatto del carbone. sarà data nell'esperienza seguente.

ESPERIENZA XVIII. — COMPORTAMENTO DI UNA SOLUZIONE DI CIANAMIDE DI FRONTE AL CARBONE STERILIZZATO. — Questa esperienza fu impiantata per escludere, che nel carbone animale impiegato esistessero microrganismi capaci di fermentare la cianamide. Da un saggio preliminare era risultato, che innestando con detto carbone alcune bevutine contenenti liquido di Kappen (vedi sopra). anche dopo permanenza di 45 giorni in termostato non si aveva alterazione del titolo della cianamide di fronte ai controlli. Ciò nonostante si volle ripetere l'esperienza precedente impiegando carbone sterilizzato e seguendo in tutto la tecnica descritta nella esperienza X.

Per la esperienza furono impiegate 6 bevute contenenti ognuna gr. 200 di carbone. Dopo sterilizzazione furono aggiunti 200 cc. di soluzione sterilizzata di cianamide al 4,14 °/₀₀. Al momento dell'analisi si diluì il contenuto di ogni bevuta con 800 cc. d'acqua.

	Ciano iniziale	Ciano finale in gr	Ciano finale °/₀	N iniziale	N finale in gr.	N finale °/₀
Dopo 6 ore	0,829	0.5964	71,9	0.56	0.4004	71,5
» 1 giorno . . .	0.829	0,5100	61,5	0.56	0,3690	65.9
» 3 giorni . . .	0.829	0.4200	50.7	0.56	0.3269	58,4
» 17 » . . .	0,829	0.1680	20,8	0,56	0,2723	48,7

Dopo 2 mesi di permanenza in termostato il contenuto della 5ª bevuta fu esaurito con acqua e filtrato. Il filtrato non dava reazione nè di cianamide nè di dicianodiamide: concentrato a piccolo volume e trattato cautameute con HNO^3 conc. dette i caratteristici cristalli di nitrato d'urea.

Contemporaneamente il contenuto della 6ª bevuta fu distillato su MgO nel vuoto per la determinazione di NH^3.

Azoto iniziale . . . . . . gr. 0.56

Azoto ammoniacale finale. . . gr. 0,0077

Questa esperienza dimostra in modo evidente, che, analogamente al terreuo agrario, il carbone, indipendentemente dai microrganismi. ha la proprietà di trasformare la cianamide in urea senza che si formi traccia apprezzabile di dicianodiamide. Resta indeciso, se il carbone sterilizzato possegga, sia pure in minima misura, la proprietà di idrolizzare ulteriormente l'urea in carbonato d'ammonio.

CONCLUSIONI

I. — Il processo di trasformazione, che una soluzione di cianamide subisce a contatto col terreno agrario, consta di due stadi indipendenti. Nel 1° stadio la cianamide si trasforma in urea, nel 2° l'urea si trasforma in carbonato d'ammonio. — E' stato possi-

bile isolare dal terreno l'urea che si forma e identificarla (Esp. X).
L'ammoniaca è stata dosata distillando su magnesia nel vuoto.

II. — Nel primo stadio non intervengono microrganismi:

a) perchè la trasformazione si produce colla massima intensità nei primi momenti del contatto, intensità che va sempre più diminuendo col progredire della reazione (Esp. II).

b) perchè il fenomeno si compie colle medesime caratteristiche anche a concentrazioni incompatibili colla vita: anzi le quantità assolute di cianamide trasformate dal terreno crescono colla concentrazione (Esp. III).

c) perchè il fenomeno si compie ugualmente in presenza di antisettici e con terreno sterilizzato, (Esp. X) e si compie anzi con velocità molto aumentata in stufa di Koch a 100° (Esp. XI).

d) perchè il carbone sterilizzato si comporta di fronte alle soluzioni di cianamide analogamente al terreno agrario (Esp. XVII - XVIII).

III. — La trasformazione in urea della cianamide è operata dalle sostanze colloidali esistenti nel terreno. Distruggendo le proprieta colloidali del terreno o colla calcinazione o col trattamento con acidi ed alcali, il terreno perde la proprietà di trasformare la cianamide iu urea (Esp. XII). Il terreno calcinato riacquista questa proprietà perduta quando s' impasti con un colloide definito (Esp. XIV). Sono stati riconosciuti come colloidi particolarmente attivi nel fenomeno il gelo-idrato di Al (e di Fe) (Esp. XV), il gelo-silicato d'Al, (Esp. XII) e i geli-silicati idrati (zeoliti) (Esp. XVI).

IV. — I colloidi agiscono nella trasformazione come catalizzatori in connessione colla enorme superficie specifica da essi presentata. La trasformazione della cianamide in urea è quindi un fenomeno di superficie.

V. — La cianamide scompare dalla soluzione circolante nel terreno per due meccanismi distinti: il 1° fisico, il 2° chimico.

a) Nei primi momenti del contatto (nel primo quarto d'ora) si ha concentrazione delle molecole di cianamide nello strato limite fra la fase liquida e la solida (assorbimento) Esp. II e Esp. XVII).

b) Le molecole di cianamide, giunte nello strato-limite vi trovano condizioni (pressioni elevate, addensamenti molecolari, concentrazioni ioniche ecc.) che determinano o accelerano la sua idrolisi in urea.

VI. — E' altamente caratteristico del fenomeno il fatto rilevato nella Esp. VII, che l'optimum di trasformazione si realizza, quando la membrana liquida, che avvolge le particelle solide del terreno raggiunge la massima distensione. Ciò dimostra, che l'assorbimento della cianamide da parte del terreno agrario è poco considerevole e che per avere la maggiore velocità d'idrolisi bisogna ottenere il massimo contatto materiale possibile fra le molecole di cianamide e le superfici solide esistenti nel terreno.

VII. — Resta indeciso se nel 2° stadio del processo ossia nella trasformazione dell'urea in carbonato d'ammonio intervengano i microrganismi.

VIII. — L'ammoniaca che si forma nel processo, è assorbita dal terreno agrario. Questa scomparsa del prodotto terminale della reazione determina un'accelerazione della reazione stessa.

IX. — E particolarmente importante dal punto di vista agrario il fatto sperimentalmente constatato (Esp. XI) che cioè mentre una soluzione di cianamide « in vitro » allo stato di fase massiva tende lentamente alla polimerizzazione in diciandiamide, la medesima soluzione, quando imbeve il terreno, si trasforma rapidamente in urea, sicchè non soltanto la velocità di trasformazione ma la natura del processo è influenzata dalla presenza del terreno agrario.

Ozosali del titanio.

Nota di A. MAZZUCCHELLI ed E. PANTANELLI [1].

(Giunta il 20 ottobre 1909).

In un lavoro precedente [2] è stato dimostrato da uno di noi che si può preparare sali complessi del titanio, dove questo elemento sia contenuto allo stato di perossido TiO_3, facendo agire l'acqua ossigenata sopra sali complessi del titanio tetravalente; come tali furono allora scelti i titanoossalati, $TiO(C_2O_4Me)_2$. già studiati dal Péchard e successivamente da Rosenheim e Schütte.

(¹) V. nota preliminare in Rend. Acc. Lincei, 18, 1° sem. 1909, (518-522, 608-613).

(²) Gazz. chim. ital., *37*, II, 545-558.

Nel presente lavoro abbiamo voluto vedere sino a che punto la capacità di dare ozocomposti di questo genere si estende agli altri sali del titanio.

Uno sguardo alla letteratura scientifica ci mostra come i sali di titanio di cui si è constatata qualitativamente la esistenza ed esaminate qualitativamente alcune proprietà sono piuttosto numerosi, ma sono invece relativamente scarsi quelli che si sono potuti ottenere puri allo stato solido, e ciò a causa della poca stabilità loro, per cui facilmente soggiacciono alla idrolisi, non meno che per le proprietà colloidali dei prodotti di idrolisi, le quali ostacolano la separazione e la identificazione di composti definiti, siano essi sali neutri o basici.

Noialtri abbiamo fermato la nostra attenzione sopra i sali più sicuramente accertati. (può vedersene una rassegna nella recentissima 7ª edizione del trattato di Gmelin-Kraut) in considerazione del fatto che la preparazione dei persali, di per sè non molto stabili. presenta probabilità di successo solo là dove è già abbastanza stabile il sale normale; ed escludendo poi, come è ovvio, quei sali che per la ossidabilità dei loro anioni (solfocianati, bromuri, ioduri) si manifestano senz'altro come incapaci di addizionare H_2O_2 senza profonda alterazione. possiamo dire di avere sottoposto ad esame tutti i più importanti tipi di sali.

Le prime ricerche sono state dirette alla identificazione del composto fra TiO_3 e $H_2C_2O_4$ la cui esistenza era stata qualitativamente dimostrata nel lavoro precedente. In esso. operandosi su la dissoluzione di TiO_2 in un eccesso di acido ossalico, si ottenne per aggiunta di H_2O_2 una sostanza di un color rosso intenso, incristallizzabile, solubilissima in acqua e in alcool a 95°. Noi abbiam voluto operare sulla soluzione che si ottiene sciogliendo a caldo TiO_4H_4 precipitato di fresco in un difetto di acido ossalico, la quale contiene i due componenti nel rapporto equimolecolare, secondo Rosenheim e Schiitte [1].

Il liquido opalescente così ottenuto fu aggiunto di un eccesso di H_2O_2 che determinò una colorazione giallo citrina, e poichè risultò che la sostanza formatasi era solubilissima e incristallizzabile, si precipitò tutto con alcool ed etere, ottenendosi un olio giallo

[1] Z. anorg. Chem., 26, (1901), 254.

rossastro, che in cinque giorni di riposo sotto alcool assoluto diventò solido. È una sostanza igroscopicissima che in acqua pura si idrolizza parzialmente, e dopo conservata su H_2SO_4 fornì all'analisi i seguenti risultati.

Gr. 0,2868 furono digeriti a 60° in bottiglia chiusa con KI acidulato per HCl. liberandosi tanto jodio da consumare 17,54 cc. iposolfito $^{N}/_{10}$; nello stesso liquido fu poi precipitato con eccesso di NH_3 l'acido titanico, ottenendosi, dopo calcinazione, 0,1418 gr. di TiO_2; nel filtrato infine si precipitò l'jone ossalico con cloruro di calcio, ottenendo 0,1299 $CaCO_3$. Da ciò si deduce le percentuali:

	O attivo	TiO_2	C_2O_3
Trovato	4,90	49,50	45,3
Calcolato	4,99	50,05	44,96

I valori calcolati si riferiscono alla formula

$$(TiO.C_2O_4)_2 . O.$$

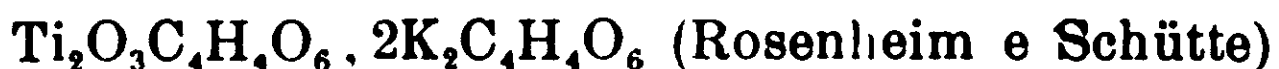
Dopo cinque mesi di soggiorno in essiccatore si ottennero i risultati $O = 3,78$; $TiO_2 = 52,5$; $C_2O_3 = 43,1$, i quali accennano a decomposizione con ossidazione del C_2O_3 a spese dell'ossigeno attivo.

Come si vede, a differenza dei sali ottenuti dal Mazzucchelli, il titanio non è perossidato tutto, ma solo per metà. Senza escludere che in condizioni opportune possa realizzarsi una perossidazione maggiore, noi riteniamo intanto che al composto così ottenuto sia da attribuirsi la formola $TiO\langle{}^{C_2O_4}_{C_2O_4}\rangle TiO_2$ dove ai due atomi di titanio spetterebbe funzione diversa, poichè quello della forma TiO_2 funzionerebbe da catione, mentre il TiO_3 farebbe parte di un anione complesso ozotitanossalico; e ció concorda col fatto della idrolizzabilità che è propria appunto dei sali dove il titanio tetravalente funziona da catione.

Una serie di sali per cui la preparazione di ozoderivati si presentava promettente sono i titanotartrati la cui complessità risulta già dalle osservazioni antiche di Weber (il tartrato di titanio, insolubile in acqua, si scioglie in acido tartarico) e Rose (la presenza di acido tartarico ostacola la precipitazione di TiO_4H_4 con alcali) ed è stata dimostrata dagli studi ulteriori di Rosenheim e

Schütte, e da quelli, meno attendibili, di Henderson, Orr e Whitehead (¹). Da essi risulterebbe la esistenza dei seguenti tipi di composti:

$$Ti_2O_3C_4H_4O_6 \, . \, 2K_2C_4H_4O_6 \text{ (Rosenheim e Schütte)}$$

$$TiO_2 . (NH_4)C_4H_5O_6 \, ; \, TiO(NH_4 . C_4H_4O_6)_2 \text{ (Henderson, Orr e Whitehead).}$$

I nostri tentativi, assai numerosi e laboriosi, furono perciò diretti alla preparazione di persali corrispondenti a questi vari tipi, avendo come catione il potassio.

Digerendo su b. m. idrato titanico precipitato di fresco con bitartrato potassico nel rapporto equimolecolare si ebbe una soluzione opalescente che gelatinizzava a freddo per risciogliersi in acqua calda, precipitabile con alcool, sebbene il precipitato per le sue proprietà colloidali fosse poi malissimo filtrabile. Con acqua ossigenata dava una soluzione giallo citrina, ben diversa, come colore, dai liquidi rossi che si hanno dai comuni sali titanici, e dove quindi c'era ragione di arguire la presenza di un anione complesso ozotitanotartrico; ma essa è così poco stabile che già dopo 24 ore a temp. ordinaria (e assai prima per riscaldamento) il liquido comincia a deporre idrato titanico, onde il preparato non fu ulteriormente esaminato, poichè le proprietá colloidi delle sostanze non lasciavano speranza che si potesse ottenerne individui chimici definiti.

Sì tentò poi utilizzare la proprietà che hanno i titanotartrati, secondo Rosenheim e Schütte, di precipitare dalle loro soluzioni per aggiunta di sali alcalini, onde trarne un metodo pratico per ottenere allo stato solido questi composti. A questo scopo si addizionò di bitartrato potassico una soluzione solforica di TiO_2 e si neutralizzò poi, gradualmente ed agitando sempre, con potassa in presenza di metilorange, per non discendere al disotto di una certa concentrazione di Hjoni, e non correre quindi il pericolo di decomporre il titanotartrato con precipitazione di TiO_4H_4. Effettivamente in tal modo, e quando il colore del liquido è ancora nettamente rosso, si ha un precipitato bianco, sottile, che, se si è ecceduto il rapporto TiO_2 : 2KHTa è misto di bitartrato, ma se si

(¹) Journ. Chem. Soc., 75, (1899), 542-558.

è conservato detto rapporto sembra una sostanza omogenea perchè, decantato dalle acque madri e ripreso con acqua calda, si scioglie in liquido limpido senza deporre poi bitartrato per raffreddamento. Detta sostanza peraltro non può interamente separarsi per lavaggio dalle sue acque madri, poichè all' eliminarsi di queste va in sospensione colloide, onde si dovette abbandonare questo tentativo, dopo aver constatato qualitativamente che la sostanza bianca si scioglieva con facilità anche a freddo in presenza di H_2O_2, dando un siroppo giallo citrino, ove doveva esser contenuto un ozotitanotartrato.

Si tornò allora al metodo di preparazione consigliato da Rosenheim e Schütte, bollendo con bitartrato potassico idrato titanico (l'*acidum titanicum* di Merck si presta bene a questo scopo); solo che invece di saturare il bitartrato con un eccesso di acido titanico come fanno detti autori, se ne usò la quantità che corrisponde al rapporto $TiO_2 : 2KHTa$.

Si ebbe così dissoluzione praticamente completa alla ebollizione con formazione di una soluzione opalescente che non depose nulla per raffreddamento e concentrata a piccolo volume si rapprese in una gelatina biancastra, senza accenno di cristallizzazione. Questa sostanza è solubile in acqua lentamente ma completamente (e meglio a caldo), e non perde tale proprietà dopo essere stata essiccata su H_2SO_4 o anche in stufa ad acqua bollente: in queste condizioni assume la forma di croste dure bianche, non gelatinose nè trasparenti. Gli alcali caustici non ne alterano a freddo la soluzione, ma solo a caldo danno un precipitato bianco che si ri-scioglie in gran parte per raffreddamento; caratteristico ne è il comportamente colla ammoniaca che a freddo lo trasforma in una gelatina limpidissima fusibile reversibilmente a caldo.

Tutto questo comportamento, e in particolare il non essersi mai osservata la separazione di alcunchè di cristallino dalle soluzioni comunque concentrate della sostanza, per quanto parli a favore della esistenza di un solo individuo chimico dove i vari componenti sarebbero uniti nelle proporzioni da noi adoperate e già osservate da Henderson, Orr e Whitehead, $TiO_2 : 2KHTa$, non è peraltro sufficiente ad escluder che si tratti di un miscuglio del sale ottenuto da Rosenheim e Schütte con un eccesso di acido tartrico nelle proporzioni $Ti_2O_3Ta \cdot 2K_2Ta + H_2Ta$ che corrispondono

alla stessa formula greggia. Questa anzi ci sembra la eventualità più probabile, specialmente pel fatto che R. e S., cui si devono gli studi più accurati in proposito, non sono mai riusciti a ottenere il composto accennato dagli sperimentatori inglesi. Comunque, o trattisi di un miscuglio, o di una combinazione, è questa la sostanza da cui ci è convenuto prender le mosse nella preparazione del persale, poichè è quella che si manifesta più stabile dopo l'aggiunta di acqua ossigenata, sebbene anch'essa, entro un certo tempo, cominci a deporre acido titanico.

La sostanza, ancora gelatinosa e non stata in essiccatore, macinata in mortaio con leggero eccesso di Perhydrol Merck, si scioglie facilmente in un denso sciroppo giallo oro, ove deve essere contenuto l'ozosale cercato, ma che è pur sempre assai instabile, poichè già durante la filtrazione con cui si voleva separarlo dalle ultime parti della sostanza originale rimastevi, indisciolte, in sospensione, il suo colore virò al rossastro e dopo poco tanto la parte già filtrata quanto quella ancora su filtro si rappresero in una gelatina colorata, che stando lì (e ci riferiamo sopratutto alla parte rimasta sul filtro) assumeva un odore di caramello. Tutti questi fatti accennano chiaramente a una decomposizione con ossidazione parziale del residuo tartrico per parte del perossido. Peraltro, siccome la parte filtrata, pur gelatinizzandosi, si era mantenuta affatto trasparente, e già per mite calore si fondeva in liquido limpido e, almeno nei primi tempi, senza odore, si volle tuttavia continuarne lo studio ed eseguirne la analisi completa, per avere almeno un'idea della sua composizione.

La soluzione perciò fu trattata, agitando fortemente, con alcool, che la precipitò in fiocchi, questi furono raccolti alla pompa, lavati con alcool, ed essiccati su H_2SO_4. Dopo questi trattamenti la sostanza si presenta come una polvere leggera che ricorda all'aspetto il semolino, poco igroscopica (appena precipitata dall'alcool lo è invece molto), lentamente solubile in acqua sia fredda che calda, con decomposizione parziale e deposito di acido titanico; la soluzione, giallochiara, vira al rosso arancione per aggiunta di un acido minerale, ciò che dimostra la poca *complessità* dell'anione ozotartrico cui è dovuto il primo colore.

Per analizzare questa sostanza se ne determinò l'ossigeno attivo iodometricamente, il titanio e il potassio coi metodi soliti

(dopo distrutta per evaporazione con acido solforico la sostanza organica) il carbone e l'idrogeno per combustione, dove occorre mescolare molto intimamente la sostanza con ossido di rame, perchè altrimenti può restare facilmente del carbone non bruciato. Si ottennero così i risultati seguenti:

Gr. 0,3228 digeriti con KI acidulato liberarono tanto jodio da consumare 7,46 cc. di iposolfito $N/_{10}$; analogamente gr. 0,7651 consumarono 18.19 di iposolfito.

Gr. 0.5193 dopo evaporati con ac. solforico diedero 0.0616 TiO_2 e 0,1383 K_2SO_4.

Gr. 0,3228 (la stessa porzione su cui era fatta la jodometria) diedero, per ebollizione con H_2SO_4 in soluzione diluita, e successiva precipitazione con NH_3 del TiO_2 rimasto ancora in soluzione, 0,0351 di TiO_2.

Gr. 0,7651 diedero analogamente 0,0865 di TiO_2.

Gr. 0,3132 bruciati con ossido di rame (occorre una certa precauzione nei primi momenti per evitare una decomposizione esplosiva del persale) diedero 0,2093 CO_2 e 0.1149 di H_2O.

Da questi numeri si deducono le percentuali:

	Calcolato	Trovato		
O attivo	2,09		1,85	1.90
TiO_2	10,48	11.9	10,9	11,3
K_2O	12,28		14,3	
C	18.80		18,2	
H	4,21		4,11	

I valori calcolati si riferiscono alla formola

$$O_2TiO . C_4H_4O_6 . 2(C_4KH_5O_6) + 9H_2O \text{ (1)}.$$

e tenuto conto della incipiente, sebben piccola, decomposizione e delle difficoltà analitiche la concordanza è soddisfacente (2).

Resta così dimostrata la esistenza dei derivati complessi dell'acido tartarico e del perossido di titanio, sebbene il loro isolamento sia ostacolato dallo stato colloide e amorfo, dalla tendenza

(1) Nella nota preliminare ai Lincei figura $10H_2O$ per un errore di stampa.

(2) Hibbert he già notata la proprietà del TiO_2 di rendere incombustibili i tessuti (Gmelin Kraut, 7ª ediz. III, 1, 26).

ad ossidazioni intramolecolari, e dalla facile idrolisi con precipitazione di acido titanico.

Per queste ragioni pure non si reputò conveniente tentare la preparazione di sali di altre basi oltre la potassa.

Oltre i titanotartrati e -ossalati, di sali organici del titanio non sono stati finora ottenuti allo stato di purezza altro che i titanomalati.

Questi che somigliano assai ai titanotartrati nel comportamento generale [1], devono pure esser capaci, secondo ogni verosimiglianza, di dare ozosali, che per analogia dovranno pure essere assai instabili, e della cui preparazione non ci siamo quindi occupati.

Passiamo agli ozosali inorganici, e anzitutto a quelli che possono formarsi per addizione di H_2O_2 ai titanosolfati. Si sa che la conoscenza dei solfati complessi si è molto estesa in questi ultimi anni grazie agli studi di Stähler, Brauner, Weinland, ecc. Che nelle soluzioni solforiche di TiO_3 esistano anioni complessi risulta già verosimile dal fatto che l'ammoniaca in tali soluzioni non produce precipitato, mentre ne dà uno, voluminoso, di TiO_2 dopo che per ebollizione si è distrutta la acqua ossigenata. In esse l'aggiunta di alcool sia solo che mescolato con etere non determina precipitato, onde non si è potuto così isolare l'acido ozotitanosolforico, la cui composizione potrà dedursi solo da determinazioni chimico-fisiche sulla soluzione; ma questa stessa sua solubilità ci ha fornito un comodo metodo per tentare di ottenerne i sali alcalini. Questi, come ci avevano mostrato esperienze preliminari, sono sostanze solubilissime e praticamente incristallizzabili, ma pur tuttavia precipitabili con alcool; onde si ricorse all'espediente di trattare con alcool la soluzione di solfato di titanio, addizionata di acqua ossigenata e contenente un solfato alcalino in quantità un poco minori di quelle corrispondenti al rapporto $TiO_2 : Me_2SO_4$. In queste condizioni doveva restare in soluzione l'eccesso del peracido, e deporsi il solo persale alcalino allo stato puro, ottenendosi così anche il vantaggio di rimandarne un eventuale idrolisi con precipitazione di solfato alcalino a cui, in assenza dell'acido libero, avrebbe potuto soggiacere per l'azione dissolvente dell'alcool. I

[1] Vedansi gli studi di Rosenheim e Schütte, l. c.

soddisfacenti risultati ottenuti per questa via dimostrano la attendibilità del metodo.

La soluzione solforica di TiO_2 fu preparata digerendo l'acido titanico Merck nel quadruplo peso di acido solforico concentrato a temp. intorno a 100°; si ha così gradualmente dissoluzione completa in siroppo denso, che cautamente diluito con volume uguale di acqua depone dapprima un precipitato di sale basico per ridiscioglierlo dopo qualche ora. Per ottenere l'ozosale potassico, a 10 cc. di una simile soluzione contenente 1,836 gr. di TiO_2 si aggiunsero gr. 3.34 di K_2SO_4 in fina polvere (corrispondenti dunque al rapporto $TiO_2 : 0,8\ K_2SO_4$). Il sale in queste condizioni rimase quasi tutto indieciolto, ma si sciolse immediatamente per aggiunta di 2 cc. di perhydrol Merck, ottenendosi un liquido intensamente colorato in rosso arancio. L'aggiunta di alcool a questa soluzione determinò un precipitato ugualmente rosso, che fu lavato con alcool, poi con etere, e posto in essicatore. E' una polvere apparentemente amorfa, molto igroscopica appena precipitata. meno dopo il soggiorno in essicatore (proprietà già riscontrata negli ozotitanossalati), solubile inalterata in acqua. All'analisi diede questi risultati:

Gr. 0,3612 ridussero 16,03 cc. di permanganato $N/_{10}$, e il liquido bollito con eccesso di acetato ammonico, lasciò deporre 0,0624 di TiO_2.

Gr. 0,9644 digeriti con KI acidulato consumarono 37,84 cc. iposolfito $N/_{10}$, e con acetato ammonico diedero 0,1588 TiO_2; il filtrato acidulato con HCl e trattato con $BaCl_2$, diede 0,9539 di $BaSO_4$.

Gr. 1.2068 acidulati con HCl e trattati con $BaCl_2$ diedero 1,1950 di $BaSO_4$; il filtrato, liberato dall'eccesso di Ba e ridotto con SO_2. diede con NH_3 gr. 0.2042 di TiO_2; infine il liquido residuo dopo eliminati i sali ammonici. lasciò 0,4425 di K_2SO_4.

Se ne deducono le percentuali:

	Calcolato	Trovato
O attivo	3.36	3,55 ; 3,14
TiO_2	16,81	17.3 ; 16,5 ; 16.9
SO_3	33,61	33,92 ; 33,96
K_2O	19,74	19,8

I valori calcolati si riferiscono alla formula $O_2Ti(SO_4K)_2 + 7H_2O$

e dal buon accordo coll'esperienza risulta provata la esistenza di un ozosale di questa composizione [1].

Il sale sodico, preparato in modo analogo e affatto simile nelle proprietà, pare essere ancora più igroscopico, poichè l'alcool lo precipita dalle sue soluzioni in forma di olio che si solidifica solo sotto alcool assoluto. All'analisi ha dato i risultati seguenti:

Gr. 0,5584 ridussero 23.05 KMO_4 $^N/_{10}$. e per ebollizione con acetato ammonico diedero 0,0894 di TiO_2.

Gr. 0.7786 digeriti con KI acidulato consumarono 28.71 di iposolfito $^N/_{10}$. e diedero 0;1342 TiO_2 e 0,8325 di $BaSO_4$.

Gr. 0,8930 diedero 0.7932 di $BaSO_4$, poi, dopo riduzione 0.1478 di TiO_2 e 0.2622 di Na_2SO_4.

Se ne deduce le percentuali:

	Calcolato	Trovato
O attivo	3.21	3,30 : 2,82
TiO_2	16,06	16,01 ; 17,2 ; 16,5
SO_3	32.12	34,74 ; 30.45
Na_2O	12,45	12.8

I valori calc. sono dedotti dalla formula $O_2Ti(SO_4Na)_2 + 10H_2O$, che rappresenta bene la composizione del sale ottenuto.

Allo stesso modo dei precedenti fu preparato il sale ammonico. L'alcool lo precipita dalla soluzione acquosa sotto forma di olio che solidifica sotto alcool-etere, ma ha un aspetto spugnoso per lento svolgersi di gas, forse ossigeno proveniente dall'H_2O_2 in eccesso. La sua igroscopicità è tale che si dovette rinunciare a raccoglierlo allo stato solido, e si analizzarono parti aliquote di una soluzione acquosa, trovando pel rapporto tra i vari componenti i numeri: $TiO_2 : SO_3 : (NH_4)O : O = 1 . 2.02 : 0,97 : 1.1$.

Essi concordano bene colla formula $O_2Ti\,(SO_4NK_4)_2 + xaq.$ analoga alle precedenti.

Allo stesso modo si ottiene il sale di litio: l'alcool lo preci-

[1] E' quasi superfluo notare che in questa, come nelle altre formule date a questi ozosali, la importanza principale spetta al rapporto fra i residui metallici, l'ossigeno attivo e gli anioni, mentre alle molecole di acqua, non determinate direttamente, deve darsi assai minore importanza, soprattutto non conoscendosi la concentrazione esatta dell'alcool che ha operato la precipitazione.

pita come olio, che solidifica sotto alcool assoluto; è meno igroscopico dei precedenti.

Analisi:

Gr. 0,3434 ridussero 16,09 cc. di permanganato $N/_{10}$, e bolliti con acetato ammonico diedero 0,0632 di TiO_2.

Gr. 0,5472 diedero 0,6148 di $BaSO_4$, poi. dopo riduzione. 0,1071 di TiO_2. e infine 0,1431 di Li_2SO_4.

Se ne deduce le percentuali.

	Calcolato	Trovato
O attivo	3.87	3.75
TiO_2	19.35	18.4 ; 19.6
SO_3	38.68	38,5
Li_2O	7.25	7,13

I valori calcolati si riferiscono alla formula $O_2Ti(SO_4Li)_2 + 7H_2O$. simile alle altre.

Con queste esperienze è posta in chiaro la esistenza di tutta una serie di ozotitanosolfati, analoghi, ma non identici come tipo di combinazione, agli ozotitanossalati già precedentemente studiati. In essi, secondo ogni verosimiglianza, il TiO_3 dovrebbe far parte dell'anione, ma poichè, secondo Noyes, in altre condizioni (soluzione nitrica) il TiO_3 migra elettroliticamente verso il catodo, non si giudicò inutile determinare allo stesso modo il segno elettrico del TiO_3 nelle soluzioni solforiche. Si usò un apparecchio analogo a quello usato dal Nernst, (¹) ma di dimensioni assai minori, e si osservò una piccola ma netta migrazione verso l'anodo della zona colorata in rosso, confermandosi così la costituzione da noi attribuita a quei composti.

Colla stessa tecnica si tentò preparare ozotitanocloruri, aggiungendo cioè alcool a un miscuglio acidulato di cloruro titanico, acqua ossigenata e cloruro alcalino in proporzioni opportune; ma in ogni caso non si ebbe che un precipitato di sale alcalino, contenente poco o punto titanio, dimostrandosi così che i composti cercati, anche se esistono, sono così poco stabili che vengono demoliti già dall'azione dissolvente dell'alcool, che ne elimina il cloridrato di perossido di titanio. Un altro argomento di ciò si ha

(¹) Zeits. phys Ch., 4,217.

nella lenta solubilità dei cloruri alcalini nelle soluzioni cloridriche di TiO_2, mentre sopra abbiamo fatto notare, a proposito del solfato di potassio (e lo stesso potrebbe ripetersi per gli altri solfati) che esso, pur sciogliendosi lentamente nelle soluzioni solforiche di TiO_2, vi si scioglie rapidamente dopo aver aggiunta H_2O_2, che determina la formazione dell'ozosale complesso. Le nostre esperienze furon fatte coi cloruri di bario, litio, sodio, ammonio, potassio; e solo con quello di sodio potemmo isolare una sostanza che è, secondo ogni verosimiglianza, un composto definito del perossido di titanio.

Addizionando di alcool una soluzione cloridrica di $TiCl_4$ contenente NaCl in proporzioni un poco inferiori al rapporto $TiCl_4$; 2 NaCl (e per averlo subito in soluzione si aggiunge una soluzione concentrata di NaHO al liquido cloridrico, ottenendo così lo scopo di neutralizzare in parte la acidità eccessiva [1]) invece del solito precipitato di cloruro alcalino si ebbe un olio giallo rosso, che si lasciò sotto alcool per vedere se solidificava. Invece dopo due giorni si trovò che le quantità ne era diminuita, e l'alcool era colorato in rosso, mentre si era formato un precipitato quasi bianco, cristallino, che era essenzialmente NaCl. Evidentemente il composto iniziale si andava scindendo sotto l'azione dell'alcool, onde fu separato per decantazione l'olio che ancora rimaneva, lavato con etere e posto in essiccatore; quivi si solidificò, perdendo, al solito, gran parte della sua igroscopicità; la sostanza amorfa così ottenuta non è solubile inalterata nell'acqua pura, ma solo in quella un po' acidulata, da cui per riscaldamento si depone in ogni caso TiO_4H_4. All'analisi diede questi risultati:

Gr. 0,6534 ridussero 25,36 cc. di $KMnO_4$ $N/_{10}$, e diedero per ebollizione con acetato ammonico 0,1283 di $Ti O_2$.

Gr. 0,1631 consumarono 5,95 cc. di permanganato.

Gr. 0,4895, dopo riduzione con SO_2 diedero con NH_3 0,0894 di $Ti O_2$, e dopo acidulato con HNO_3 0,4629 di Ag Cl; il filtrato, liberato dal sale argentico e dall'ammonico, fornì 0,2336 di Na_2SO_4.

Se ne deduce le percentuali:

[1] Come si sa, il $TiCl_4$ in soluzione acquosa non è stabile che in presenza di un forte eccesso di acido.

	Calcolato	Trovato
C attivo	3,72	3.11 ; 2.92
Ti	11,16	11,8 ; 11.0
Ci ([1])	33,02	31,25
Na	10.70	10.1

I valori calcolati si riferiscono alla formola $O_2Ti(Cl_2Na)_2+9H_2O$ analoga a quella degli ozotitanosolfati già veduti. Peraltro, la sta bilità di questo composto è così piccola, che può ragionevolmente chiedersi se si tratti di un vero sale complesso o piuttosto di un semplice sale doppio. E questo dubbio viene confermato dalle esperienze qualitative di trasporto elettrolitico da noi eseguite e nelle quali si è osservato quasi nessun spostamento o solo uno leggerissimo verso il catodo, mostrando così che il perossido di titanio non faceva più parte dell'anione complesso ma funzionava, almeno in parte, da catione. E' questo uno dei tanti esempi di variazione nel grado di complessità col variare dell'anione da addizionare.

Quel che vale pel cloridrato vale a maggior ragione pel nitrato di perossido di titanio il cui anione è ancora più elettroaffine e dove la funzione cationica del TiO_3 fu già riconosciuta dal Noyes. E infatti non ci fu possibile ottenere ozotitanonitrati di ammonio, sodio, potassio, bario.

In una recente memoria, Faber afferma di avere ottenuto un fosfato di perossido di titanio $O_2Ti.HPO_4, H_2O$ di cui avrebbe constatato qualitativamente la solubilità nei fosfati alcalini. Ciò farebbe ammettere la esistenza di ozotitanofosfati complessi, ma operando secondo le sue prescrizioni ed anche con tecnica diversa ottenemmo solo precipitati affatto insolubili e contenenti solo poco ossigeno attivo, che perdevano rapidamente.

Maggiori probabilità di riuscita presentava la preparazione di ozotitano-pirofosfati complessi, prestandosi a ciò la natura dell'anione pirofosforico. Effettivamente sino dai primi saggi qualitativi fu facile osservare indizi della formazione di derivati perossidici complessi, quali una colorazione giallo oro, caratteristica, che l' H_2O_2 impartisce ai sali di titanio in presenza di pirofosfati, la mancata precipitazione, o magari ridissoluzione per opera di H_2O_2,

([1]) La differenza in meno pel cloro e per l'ossigeno attivo può forse dipendere da una ossidazione intramolecolare; infatti la soluzione aveva nettamente odore di cloro libero

di precipitati già formatisi, ecc.: esperienze di trasporto elettrolilico stabilirono pure con sicurezza che il perossido di titanio fa parte dell'anione. Ma altrettanto ci fu difficile giungere alla preparazione dei composti definiti a causa della poca stabilità del perossido di titanio e della tendenza del pirofosfato complesso a scindersi nei sali semplici. Accenniamo solo brevemente ai numerosi tentativi fatti.

Per aver una idea dello condizioni di esistenza del pirofosfato di perossido di titanio si trattò una soluzione solforica di TiO^3 con poco più della quantità equivalente di $Na_4P_2O_7$; si ebbe così un precipitato giallo, gelatinoso, che però conteneva una proporzione di ossigeno attivo assai inferiore a quella equivalente al titanio. In pirofosfato sodico si scioglieva solo parzialmente, in giallo. e l'ossigeno attivo si ritrovava sia nella parte indisciolta che nella soluzione. ma sempre in quantità piccola. E' chiaro dunque che doveva trattarsi di un miscuglio di pirofosfati di TiO_2 e di TiO_3. la cui separazione era ostacolata dallo stato fisico del precipitato.

Se si versa il solfato di TiO_2 in un eccesso di pirofosfato alcalino, agitando sempre, non si ha precipitato permanente. ma una soluzione opalina che può essere concentrata a siroppo senza decomporsi, e in cui deve essere contenuto titanopirofosfato sodico. Il siroppo a freddo si rapprende in gelatina che per aggiunta di H_2O_2 si discioglie in un siroppo giallo oro; ma questo dopo poco tempo si decompone dando un precipitato biancogiallastro. Si vede così che il persale si deve essere realmente formato, ma si è subito alterato e trattandosi di sostanze che devono esistere in più o meno piccola parte allo stato colloide. si può ritenere che vi abbia pure influito la azione coagulante del solfato sodico formatosi per doppia decomposizione.

In un saggio successivo. quindi, dopo aggiunto il pirofosfato alcalino al solfato di titanio, si cercò di separare il titanopirofosfato sodico dal Na_2SO_4 per precipitazione frazionata con alcool. di cui basta in generale una piccola percentuale per precipitare i pirofosfati dalle loro soluzioni acquose. Si ottenne difatti una polvere bianca che dopo lavata con alcool diluito si mostrò esente di solfati. mentre conteneva TiO_2, P_2O_5, Na_2O.

Senza analizzarla si macinó in mortaio con acqua ossigenata. ottenendone la immediata dissoluzione in un liquido giallo oro che

fu precipitato con alcool e lavato con alcool e poi con etere, allo scopo soprattutto di eliminarne l'eccesso di H_2O_2. La sostanza igroscopica così avuta diede questi risultati analitici:

Gr. 0.2908 consumarono 15.47 cc. di $KMnO_4$ $N/_{10}$. e 0,1610 ne consumarono 8,59 cc.

Gr. 0,7772 fusi con carbonato sodico-potassico, lasciarono per lisciviazione con acqua bollente 0.1660 di TiO_2, e il filtrato diede 0.5675 di $Mg_2P_2O_7$.

Se ne deduce le percentuali:

	Calcolato	Trovato
O attivo	4.52	4.25 ; 4.76
TiO_2	22.66	21,4
P_2O_5	40.12	46,6

I valori calc. si riferiscono alla formula $TiO_3.P_2O_5,Na_2O+3H_2O$, e nonostante il cattivo accordo per l'acido fosforico (che può dipendere sia dalla difficoltà che notoriamente presenta la sua separazione dal TiO_2 come anche dal modo di preparazione del sale) ci sembra di essere autorizzati ad affermare che questa formula corrisponde al sale che si forma nelle condizioni dell'esperienza.

In un ultimo saggio infine si volle preparare il titano-pirofosfato sodico sciogliendo nella quantità calcolata di pirofosfato sodico il pirofosfato di titanio preparato per doppia decomposizione dalla soluzione del solfato titanico, e lavato per decantazione sino a scomparsa di solfati.

La soluzione così avuta è limpida, stabile al calore, concentrabile a consistenza siropposa senza cristallizzare, per aggiunta di H_2O_2 il siroppo assume una colorazione gialla, divenendo più fluido, e trattato con alcool lascia deporre un olio che poi solidifica, e lavato poi con alcool ed etere e posto in essiccatore costituisce una polvere leggera giallo citrina, interamente solubile in acqua. La soluzione resiste all'ebollizione senza neppure intorbidarsi, ma basta una goccia di acido minerale per farne virare il colore dal citrino all'arancio, segno di poca stabilità dell'anione complesso pirofosforico. All'analisi diede questi risultati:

Gr. 0,8648 consumarono 15,03 cc. di $KMnO_4$ $N/_{10}$. e 2,4326 consumarono 47,73 cc. iposolfito $N/_{10}$.

Per separare il titanio dall'acido fosforico, le nostre esperienze ci mostrarono conveniente di sciogliere il sale in acido solforico diluito, e digerire per alcune ore su b. m. bollente. In queste condizioni l'acido pirofosforico si trasforma, assai lentamente, in ortofosforico e contemporaneamente si depone il TiO_2 in torma di acido metatitanico. esente di P_2O_5, poichè fuso con Na_2CO_3 e ripreso con ac. nitrico non dà reazione col molibdato ammonico. Operando in tal modo gr. 0,8648 diedero 0.1409 di TiO_2 e 0.3822 di $Mg_2P_2O_7$, gr. 2,4326 diedero 0,4133 e 1.0240 rispettivamente, e 2.5402 diedero 0.4122 e 1.2031.

Infine per determinare direttamente il sodio, gr. 1,2393 furono sciolti in in HNO_3 e dopo aggiunto 1,5 gr. di stagno puro digeriti su b. m. sino a dissoluzione del metallo. Nella parte insolubile restarono così tutto lo stagno, l'acido fosforico e il titanio, come mostrarono saggi qualitativi, con H_2S e poi con NH_3, sul filtrato, il quale ultimo fornì 0,3234 di Na_2SO_4.

Se ne deduce le percentuali:

	Calcolato	Trovato
O attivo	1,58	1,39 ; 1,57
TiO_2	15.75	16.3 ; 17.0 ; 16.2
P_2O_5	27.96	28.3 ; 26.9 ; 30.3
Na_2O	12.21	12,2

I valori calc. si riferiscono alla formula $O(TiO_2 . P_2O_5 . Na_2)_2 +$ $+ 24H_2O$ del tutto analoga alla precedente, colla sola differenza che contiene solo la metà dell'ossigeno attivo equivalente al titanio. Non è interamente sicuro se ciò dipenda dalla diversa costituzione o da una parziale decomposizione (che non appare, del resto, molto verosimile) ma ad ogni modo abbiamo qui un nuovo caso in cui il TiO_3 entra a far parte di un anione complesso.

Si tentò pure preparare ozotitanoarseniati complessi, sia precipitando con arseniato bipotassico la soluzione solforica di TiO_3, sia trattando con H_2O_2 e altro arseniato potassico il precipitato ottenuto da arseniato potassico e solfato di titanio, ma non si ebbero in ogni caso che miscugli mal definiti, senza ridissoluzione nè altro accenno alla formazione di persali.

Formazione e scomposizione di cristalli misti fra nitrati e nitriti alcalini.

Nota I di G. BRUNI e D. MENEGHINI.

(Giunta il 26 ottobre 1909).

Alcuni anni fa uno di noi aveva riconosciuto che vari composti organici, che contengono il gruppo nitrosilico NO —, danno soluzioni solide coi corrispondenti nitro-derivati [1]. Questo fatto venne confermato più tardi da Jaeger [2], il quale trovò che, per es.. la p-nitro- e la p-nitrosodietilanilina sono anche isomorfe dal punto di vista cristallografico. In quella occasione venne espressa la supposizione che la tendenza a dare oristalli misti si ritroverebbe anche fra i sali inorganici degli acidi nitroso e nitrico.

Le esperienze seguenti vennero appunto condotte allo scopo di verificare l'asattezza di tale supposizione.

I. Formazione di cristalli misti per solidificazione delle masse fuse.

Parve anzitutto opportuno di esaminare il comportamento di miscele saline nella solidificazione delle loro masse fuse, essendo noto da parecchi lavori, specie di Tammann, di Kurnakow e dei loro scolari, che in genere i cristalli si formano tanto più facilmente quanto più elevata è la temperatura e che per es. i sali hanno maggiore tendenza a dare cristalli misti quando si separano dalle masse fuse che quando cristallizzano a freddo dall'acqua. A tale scopo si prestavano assai bene i sali dei metalli alcalini che sono fusibili a temperature abbastanza basse e non si decompongono colla fusione; perciò rivolgemmo la nostra attenzione sui nitrati e nitriti sodici e potassici. Nella nota presente rendiamo conto dei risultati ottenuti coi sali sodici riservandoci di esporre in una ulteriore pubblicazione i risultati delle ricerche, tutt'ora in corso, coi sali potassici.

Il nitrato sodico impiegato era purissimo « Kalbaum ». Per la

(1) Bruni e Calligari, Rend. Accad. Lincei, 1904, II, 567; Gazz. chim. ital. 34, 246 (1904).
(2) Verh. Akad. Wetensch., Amsterdam, 1905, 660.

grande difficoltà di avere invece un nitrito puro dovemmo esaminare un buon numero di prodotti di fabbriche diverse.

Il migliore che trovammo fu un prodotto preparato espressamente per noi, dalla Ditta Carlo Erba di Milano. Esso era in piccoli cristalli, completamente neutro e contenente il 98.5 % di $NaNO_2$ reale e, salvo traccio inapprezzabili di cloruro, il resto era costituito esclusivamente da nitrato. Ci siamo serviti di questo prodotto introducendo nel calcolo della composizione delle miscele preparate la correzione relativa.

I punti di solidificazione furono determinati nel solito modo, osservando le curve di raffreddamento delle masse fuse. Come istrumento di misura si fece uso di un termoelemento platino-platinorodio di Heraeus e di un galvanometro Siemens-Halske.

Per il nitrato sodico puro trovammo come temperatura di fusione 312°, con lieve differenza delle determinazioni recenti più attendibili (1).

Il nostro nitrito sodico al 98.5 % fondeva a 281°,5 dalla curva si calcola per estrapolazione come punto di fusione del sale puro circa 284°. Divers (2) trovò 271°.

Dalla forma delle curve di raffreddamento, come pure dall'esame dell'insieme del diagramma di congelamento risulta con sicurezza che nella solidificazione delle miscele fuse si ha formazione di cristalli misti in rapporti assai larghi.

Riportiamo nella seguente tabella le temperature a cui si inizia la cristallizzazione; quelle a cui la solidificazione ha termine non si possono osservare con sufficiente sicurezza.

(1) Landolt-Börnstein, Phy. Chem., Tabelle III Ediz., pag. 279.

(2) Journ. Chem. Soc. 1898-99, I, 222. In un sunto del Chem. Zentralblatt (1899, I, 98) è riportato per errore di stampa o di trascrizione 213°. E' altrettanto singolare quanto deplorevole che questo errore sia stato così riportato, sia nella III ediz. delle Tabelle del Landolt (pag. 279), come nei tre più moderni e maggiori trattati tedeschi di chimica inorganica; cioè: Dammer (volume IV, pag. 443), Abegg (vol. II, 1, pag. 280), Gmelin-Kraut nuova ediz. (vol. III, pag. 303). Eppure tutti citano la memoria originale (!).

Concentrazione in 100 parti		Temperatura	Coucentrazione in 100 parti		Temperatura
$NaNO_2$	$NaNO_3$		$NaNO_2$	$NaNO_3$	
(100)	—	(284°.5) [1]	51,7	48.3	222°
98.5	1.5	281,5	49.25	50.75	221,5
96,05	3,95	278	46,8	53,2	223
93.6	6.4	274	44,35	55.65	225
88,65	11.35	267	41.9	58,1	230
83.7	16,3	259	39.4	60,6	235
78,8	21,2	251	29.55	70.45	249
68.95	31,05	233	19,7	80.3	267
64	36	226	9,85	90.15	288
59,1	40,9	224,5	4,93	95,07	297
56.65	43,35	224	—	100	312
54.2	45.8	223	—	—	—

Per nessuna miscela si potè osservare un arresto eutectico e come si vede agevolmente dalla figura annessa, la curva stessa di cristallizzazione non presenta alcun punto eutectico, ma bensi un minimo assai piatto che giacerebbe circa al 50 °/₀ in peso.

La curva presenta invece intorno al 37 °/₀ in peso di nitrato, una notevole discontinuità (*kinick*); essa non appartine perciò al semplice tipo III di Roozeboom. La presenza del *kinick* dimostra che si ha una lacuna nella composizione dei cristalli misti. Era perciò necessario di determinare la composizione quantitativa dei cristalli misti che si separano dalle varie fasi liquide e siccome la posizione della curva relativa non può esser fissata determinando le temperature a cui finisce la solidificaziono, poichè tali punti non si lasciano osservare con sufficiente sicurezza, si dovette ricorrere al procedimento sempre usato da Roozeboom e scolari, e cioè all'analisi diretta dei cristalli separati.

La separazione dei cristalli venne fatta con un apparecchio

(1) Estrapolato.

quasi identico a quello descritto da Van Eyck [1], i cristalli furono poi analizzati determinandovi il nitrito col metodo di Piccini, e cioè volumetricamente col permanganato potassico.

Nella seguente tabella sono riportati i risultati così ottenuti:

N.°	$NaNO_3$ per cento	
	nella massa fusa	nei cristalli misti
1	21,2 %	14,7 %
2	33,5 »	26.0 »
3	36,0 »	29,2 »
4	38,4 »	35,1 »
5	43,35 »	38,3 »
6	55,65 »	56.0 »
7	70,45 »	74,4 »
8	85,2 »	88,15 »

Da questi risultati analitici, appare evidente come le miscele poste a destra del minimo separino cristalli misti più ricchi in nitrato delle corrispondenti masse fuse, mentre quelle a sinistra del minimo danno, pure come prevede la teoria, soluzioni solide meno ricche in nitrato delle masse fuse da cui si separano.

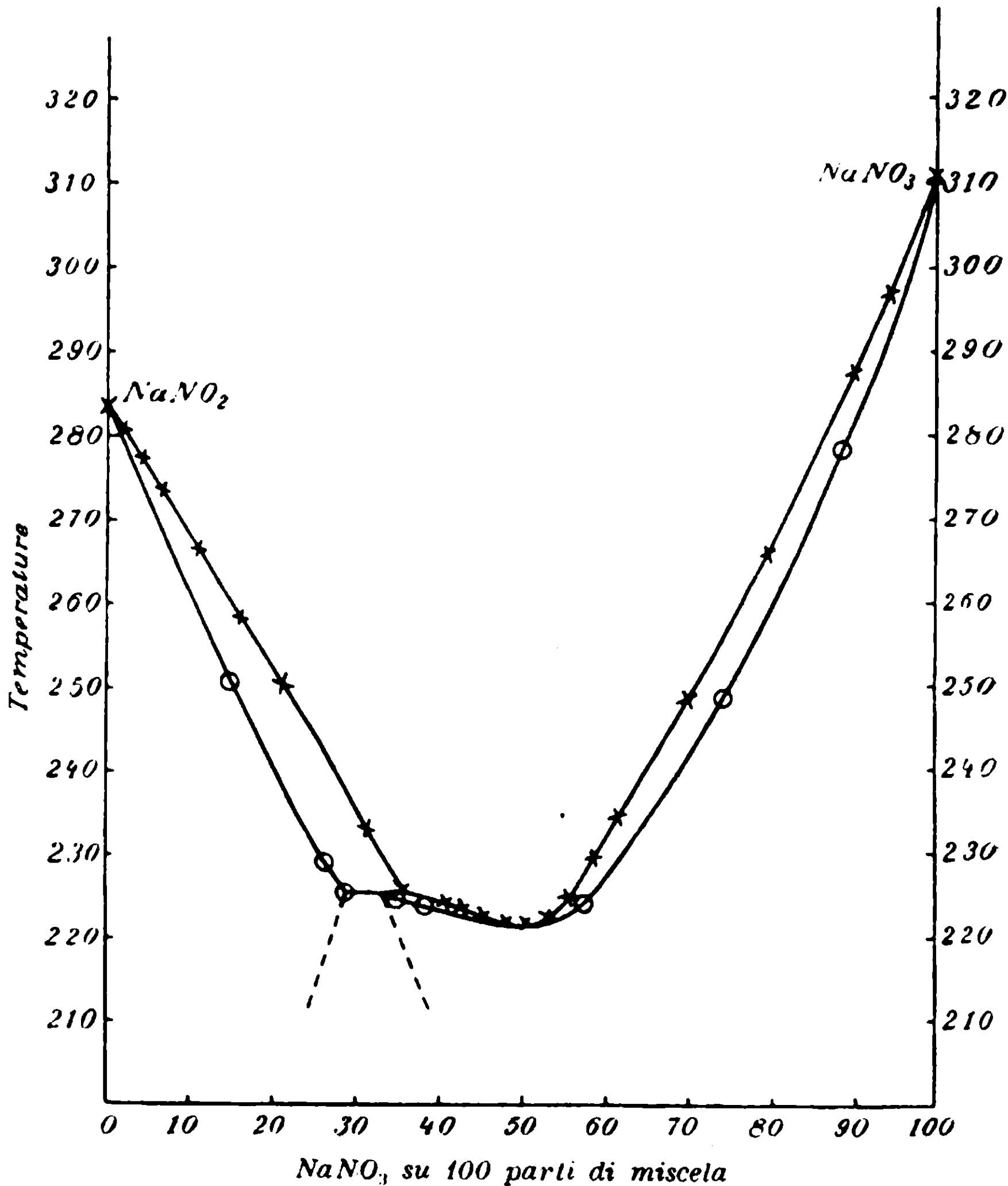
Come si vede agevolmente anche dalla figura, la curva si divide in due rami ed in corrispondenza al *knick* si ha una lacuna nella miscibilità allo stato solido, precisamente dal 29.5 al 35 % di $NaNO_3$.

Il ramo di curva che parte dal punto di fusione del nitrato discende fino a un minimo a circa il 50 % e 221°,5 e poi risale; al 37 % e 225,°5 si incontra sotto un angolo col ramo di curva che parte dal punto di fusione del nitrito.

Questo tipo di curva perfettamente prevedibile in base alla teoria, è, per quanto ci consta nuovo sperimentalmente per miscele binarie. Un tipo analogo venne recentemente riscontrato da Tamman e Vogel [2]. però per miscele ternarie, pseudo binarie ossia fra le leghe di ferro e vanadio contenenti tutte il 7,5 % di silicio.

[1] Zeit. f. phy Chem., *30*, 430 (1899).
[2] Zeit f. anorg. Chemie, *58*, 73 (1908).

II. Scomposizione dei cristalli misti per raffreddamento.

Dopo questa serie di esperienze eseguite con miscele fuse, abbiamo voluto constatare se fosse possibile la formazione di cristalli misti anche a temperature inferiori, per esempio partendo delle soluzioni acquose e facendole cristallizzare.

A tale scopo preparammo cinque soluzioni in acqua contenenti rispettivamente miscele di nitrito e nitrato, col 10, 30, 50, 70, 90 per cento in peso di nitrato, e lo lasciammo evaporare spontaneamente alla temperatura ambiente. I primi cristalli che si separarono da queste soluzioni vennero tolti, lavati, seccati e analizzati.

Le due prime soluzioni (10 e 30 °/₀ di $NaNO_3$) diedero cristalli che all'analisi risultarono di nitrito quasi puro, le due ultime (70 e 90 °/₀ di $NaNO_3$) separarono invece cristalli di nitrato

puro. Le soluzioni al 50 °/₀ lasciarono separare un miscuglio grossolano di due sali.

Dopo aver così riconosciuto che a bassa temperatura non si ha formazione di cristalli misti, era da supporre che quelli separati per fusione si scompongono completamente col raffreddamento.

Kurnakov e Zemczuzny [1] operando analogamente per i sali alogenati di sodio e di potassio, hanno constatato che il calore di soluzione in acqua dei cristalli misti rapidamente raffreddati è diverso da quello del miscuglio meccanico di eguale composizione. La differenza fra i due calori di soluzione è dovuta naturalmente al calore di formazione delle soluzioni solide.

Per ripetere tali esperienze usammo di un calorimetro ad acqua, nel quale ponemmo sempre 350 gr. d'acqua. L'equivalente in acqua del calorimetro era di circa gr. 49. Per ogni esperienza sciogliemmo 4 grammi circa di sale o di miscela, i risultati ottenuti vennero poi sempre calcolati riferendoci a 100 gr. di sostanza disciolta.

Determinammo dapprima il calore di soluzione dei singoli sali, ed ottenemmo pel nitrato sodico esattamente il valore dato dal Thomsen [2] cioè —5,030 cai. per 1 mol. di $NaNO_3$ in 200 mol. di H_2O, o: —5,917 Cai. per 100 gr. di sale. In tre determinazioni trovammo —6.043, —6,049, —6,046. Valore medio —6,046 (+3) Cai. Pel nitrito sodico al 98,5 °/₀ trovammo in tre diverse determinazioni: —5,415, —5,423, —5,405. Valore medio —5,411 (±7) Cai.

Ottenuti così questi due valori venne determinato il calore di soluzione di una miscela meccanica al 50 °/₀ in peso dei due sali finemente polverizzati. Noi sciegliemmo a preferenza tale rapporto, poichè esso corrisponde nella curva al minimo di temperatura ed essendo così escluse complicazioni all'atto della solidificazione si ha una separazione di cristalli misti completamente omogenei.

In sei determinazioni si trovarono i valori seguenti: —5,655, —5,685, —5,713, —5.704, —5,734, —5,701 Cai. Valore medio: —5.699 (±19) Cai. Esso si avvicina assai alla media dei due valori trovati per i sali puri.

La determinazione dei calori di soluzione dei cristalli misti venne eseguita secondo il metodo Kurnakow e Zemczuzny. La miscela dei due sali era dapprima fatta fondere in modo completo, poi veniva lasciata lentamente raffreddare fino a raggiungere il punto di solidificazione, essa era allora rapidamente gettata in una

[1] Zeit. anorg. Chemie, 52, 186 (1906).
[2] Thermochemistry, London, 1908, pag. 49

capsula di platino col fondo piatto mantenuto immerso nella neve. La massa che si era rapidamente solidificata, veniva polverizzata nel minor tempo possibile, avendo cura di mantenerla fuori dell'azione dell'umidità.

La determinazione dei calori di soluzione veniva eseguita dopo circa 30 minuti dalla solidificazione.

In cinque determinazioni noi trovammo: — 5,274, — 5,366, — 5.282, — 5,289, — 5,291. Valore medio — 5.300 Cal.

La differenza fra il calore di soluzione delle miscele meccaniche e quelle delle soluzioni solide è di circa — 400 cal., tale valore ci rappresenta dunque il calore di formazione dei cristalli misti.

Essendo evidente che i cristalli misti ottenuti per fusione non sono stabili a temperature inferiori, volemmo in qualche modo determinare la velocità delle loro scomposizione ed eseguimmo perciò le esperienze seguenti:

I. La miscela fusa venne fatta raffreddare prima lentamente fino a completa solidificazione, poi bruscamente: il calore di soluzione determinato dopo trenta minuti dalla solidificazione era: — 5,474 Cal.

II. La miscela fusa venne fatta raffreddare fino a temperatura ambiente in modo assai lento: dopo 3 ore e mezza il calore di soluzione era: — 5.545 di Cai.

III. Una parte della soluzione solida bruscamente raffreddata e che aveva dato il valore — 5,291 Cal. venne lasciata in essiccatore per sei giorni. Dopo questo tempo il calore di soluzione fu: — 5,683 Cai. assai prossimo cioè a quello ottenuto per le miscele meccaniche.

Avendo osservato nel corso di quest'ultime esperienze che la umidità aveva una azione distruttiva sulle soluzioni solide volemmo controllare questa nostra osservazione lasciando una parte dei cristalli misti raffreddati bruscamente nel modo solito, per circa un quarto d'ora all'aria ambiente in una giornata umida. La massa accuratamente polverizzata venne poi fatta di nuovo seccare. Dopo 6 ore il calore di soluzione per due determinazioni distinte fu —5,675, —5,715. Anche in questo caso dunque il valore limite era raggiunto. L'umidità aveva completamente scomposto le soluzioni solide.

Nella prima parte di questo lavoro fummo aiutati dal laureando in chimica sig. F. Ebalsani che ringraziamo.

Padova, Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Direttore responsabile Prof. **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta. 39.

Fig. 2

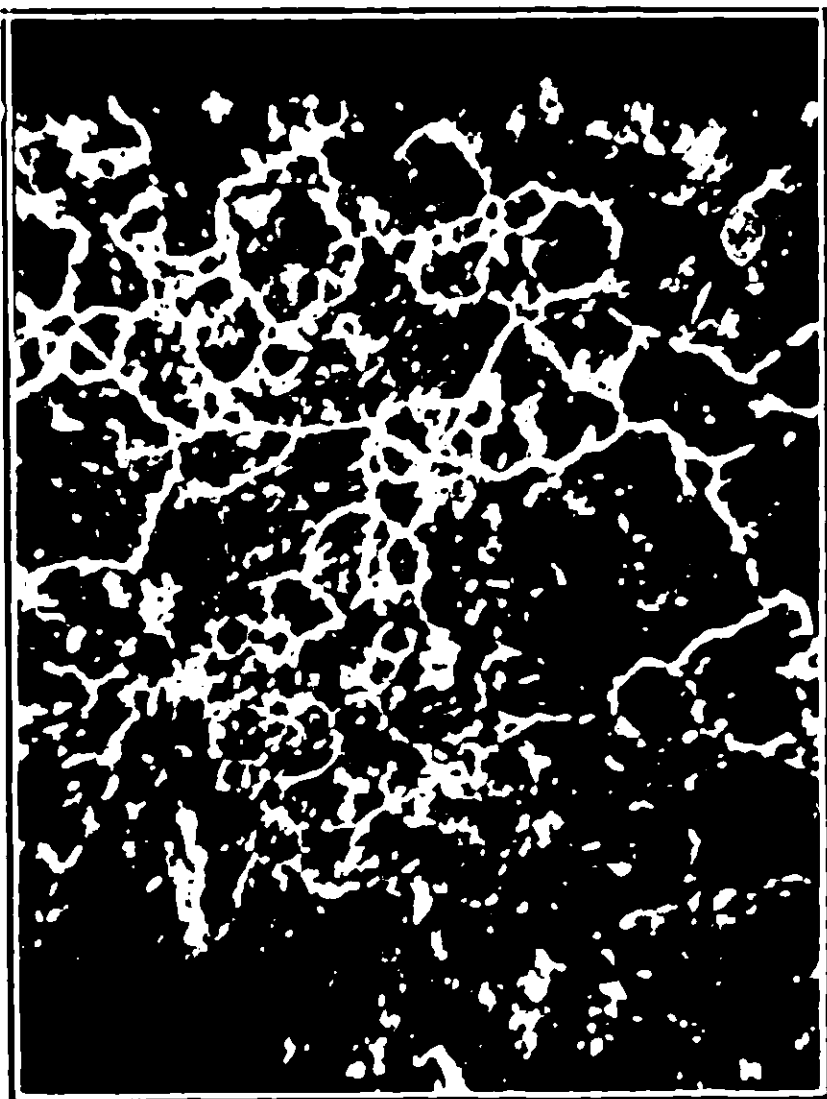
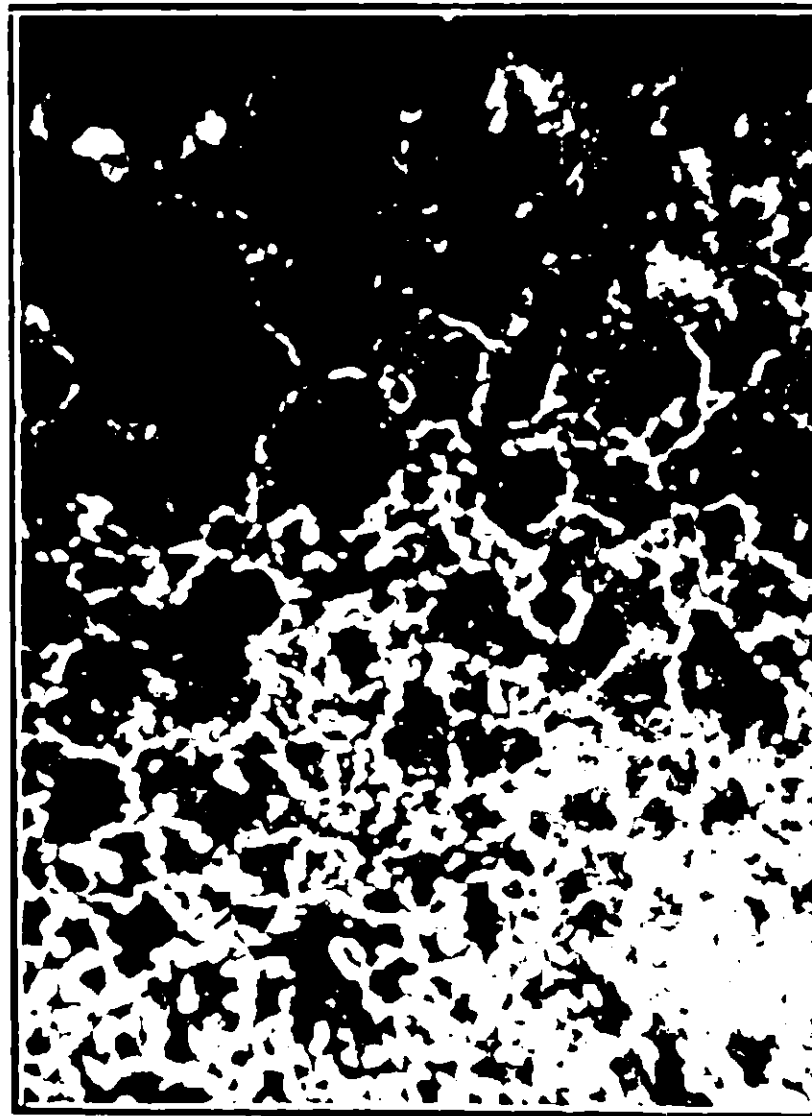



Fig. 4

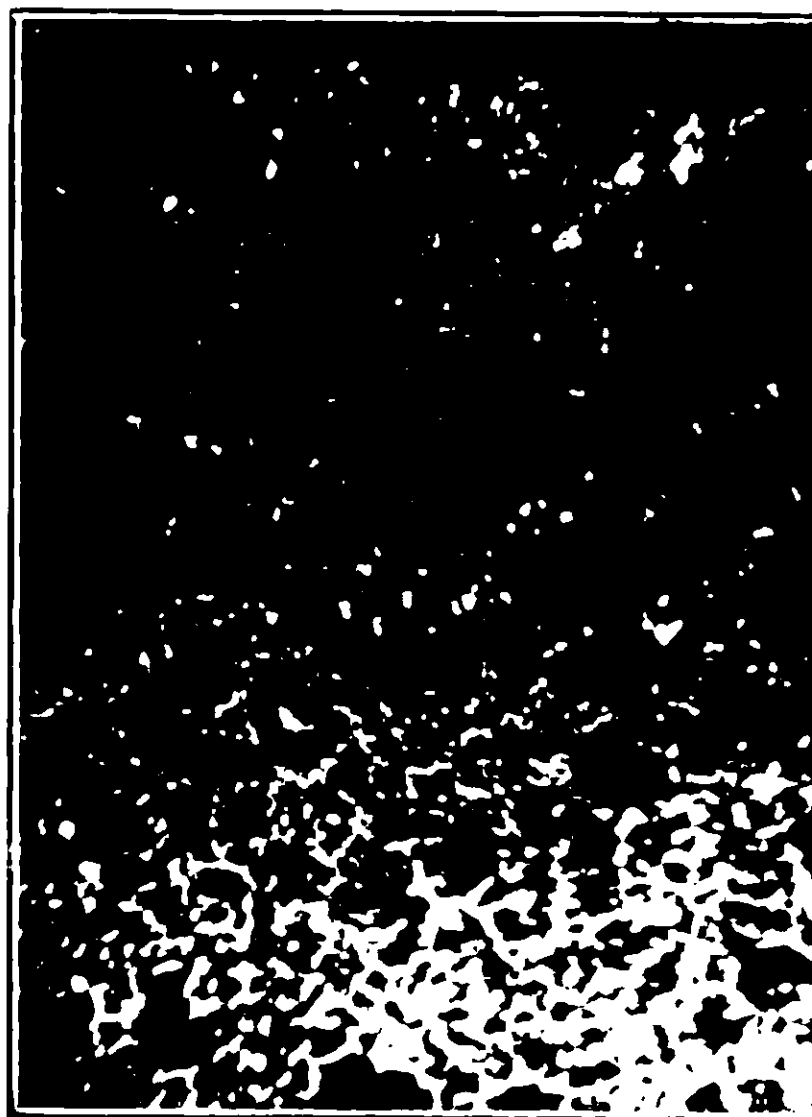
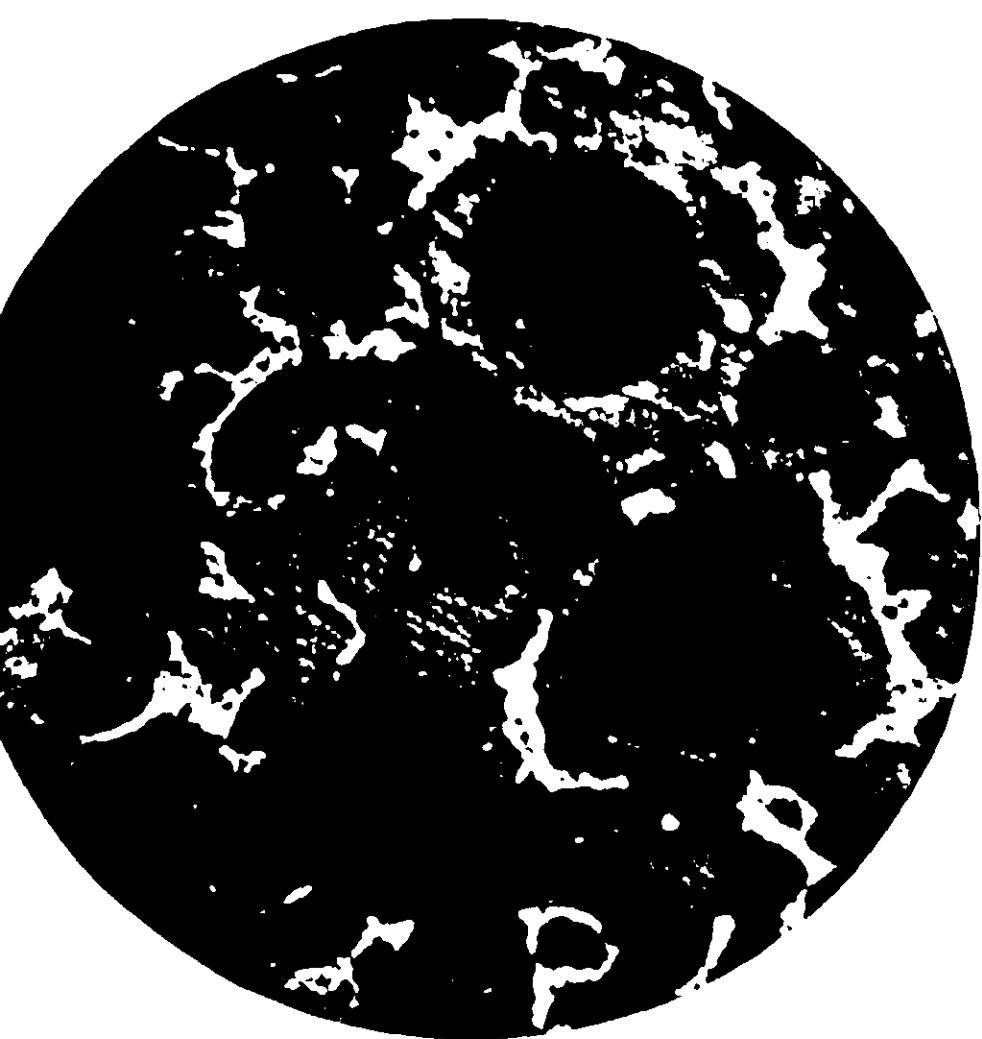
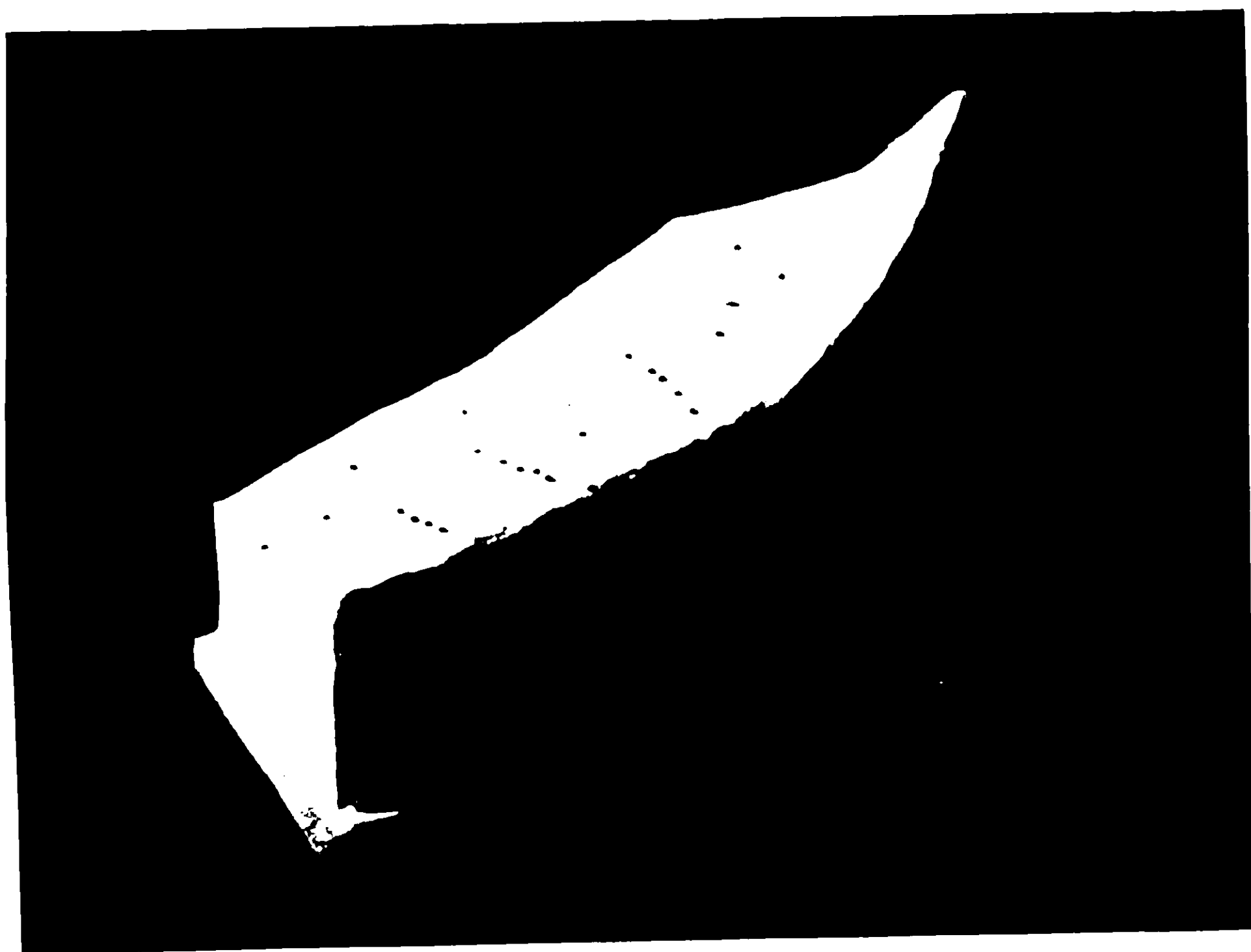



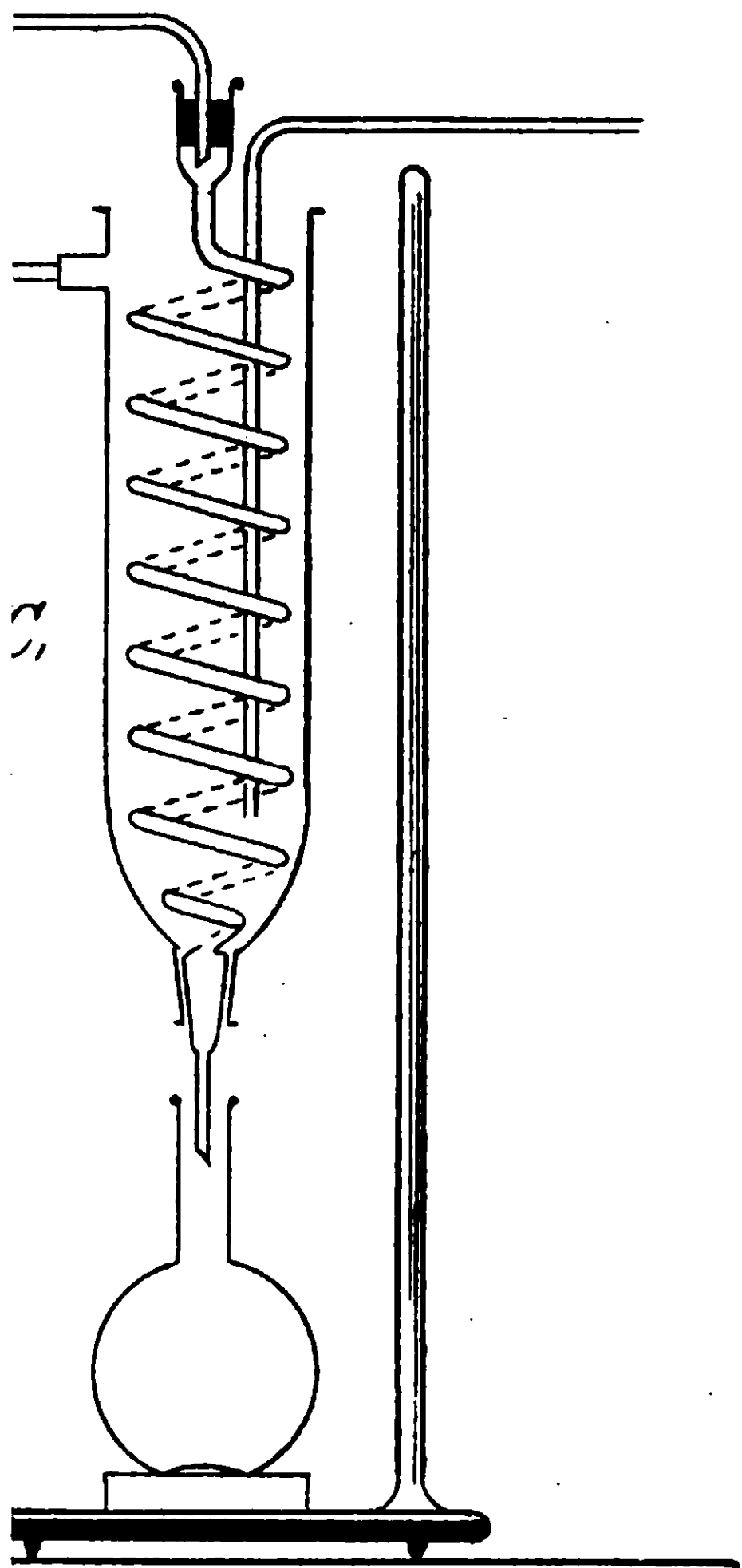
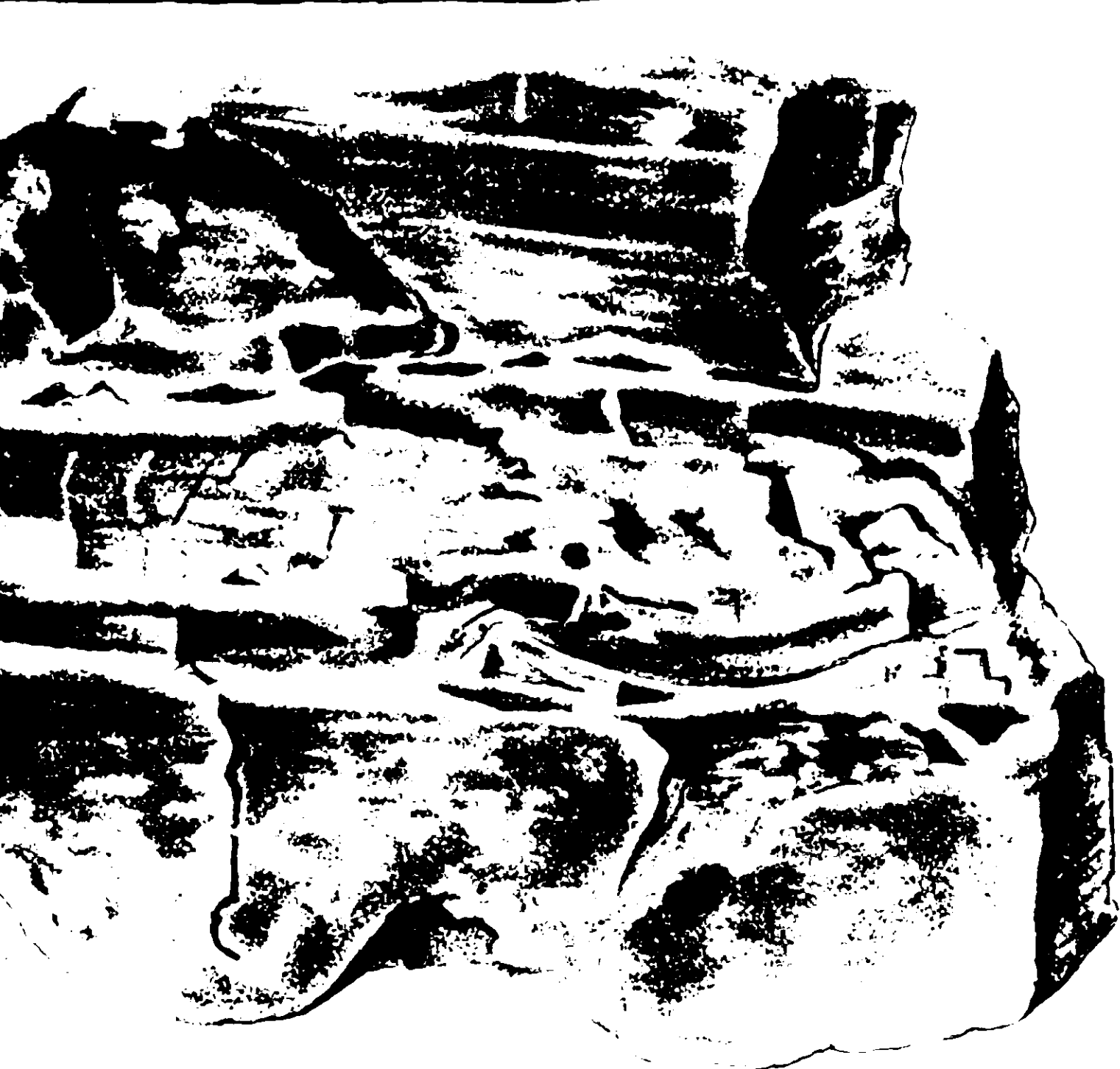
Fig. 6

Fig. 7

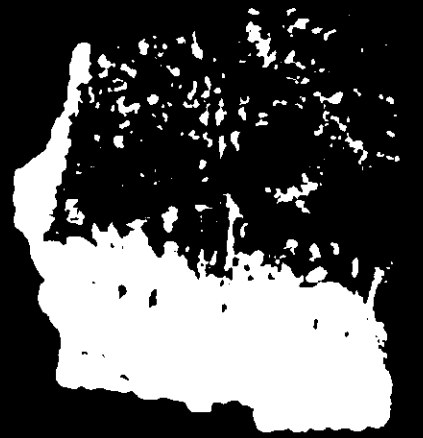
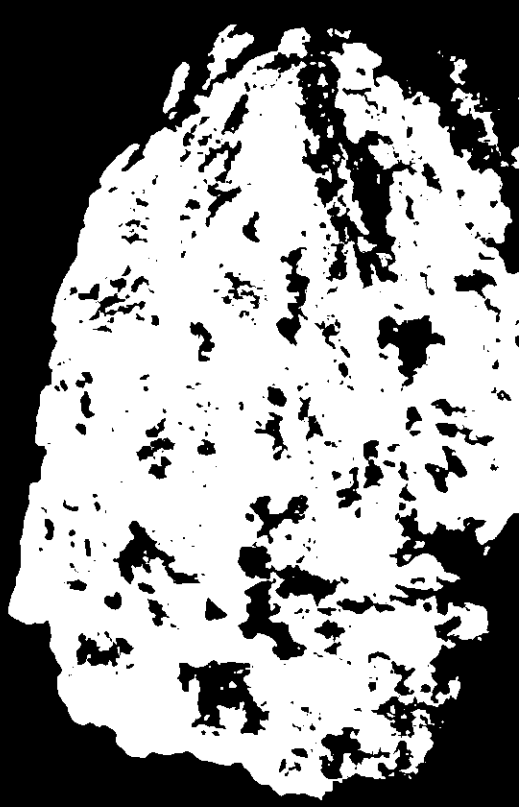
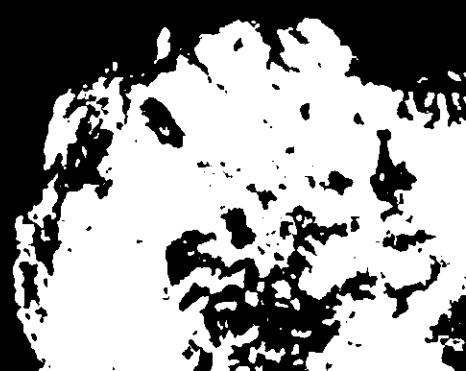
Fig. 8

Fig. 9

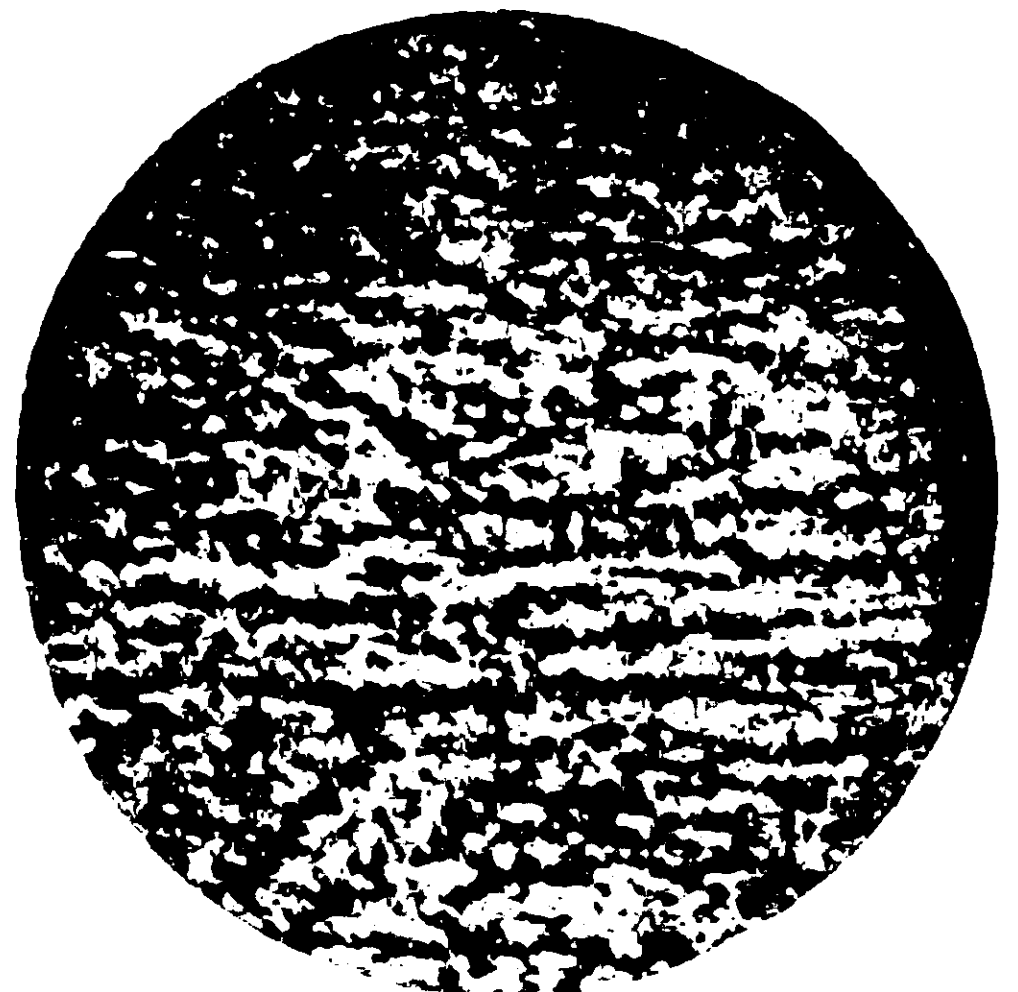
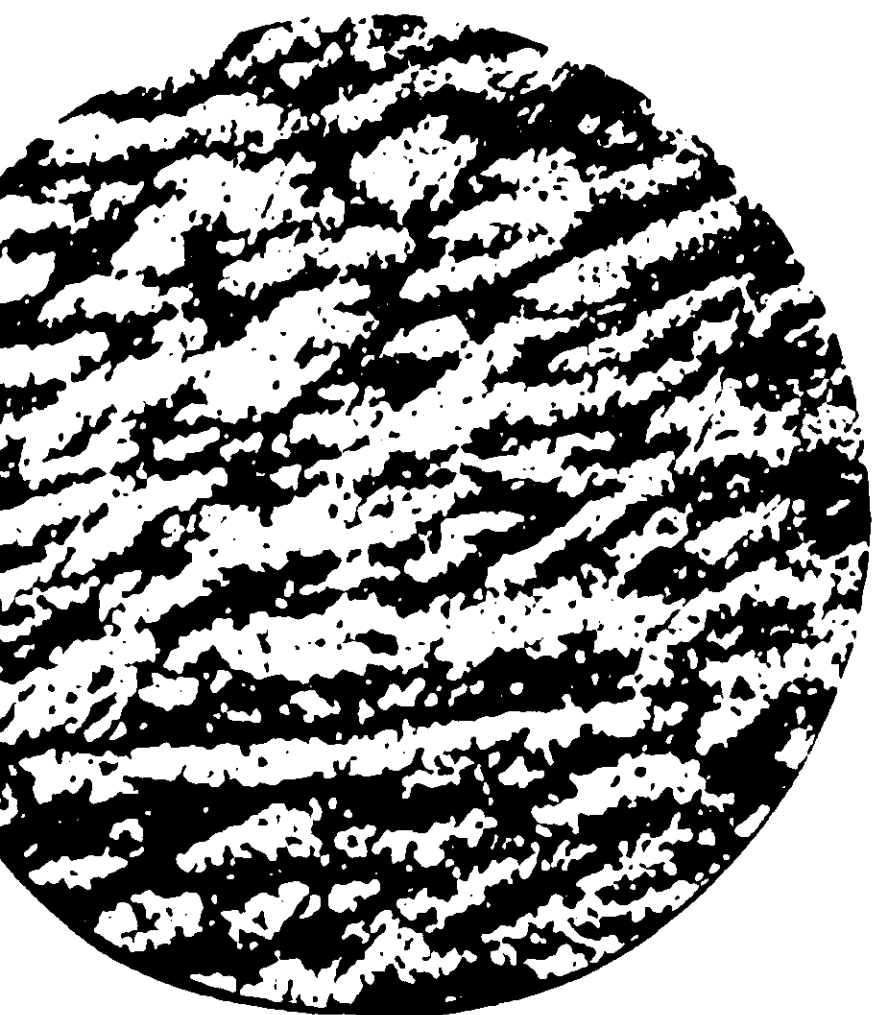
Fig. 10.

Fot. 1

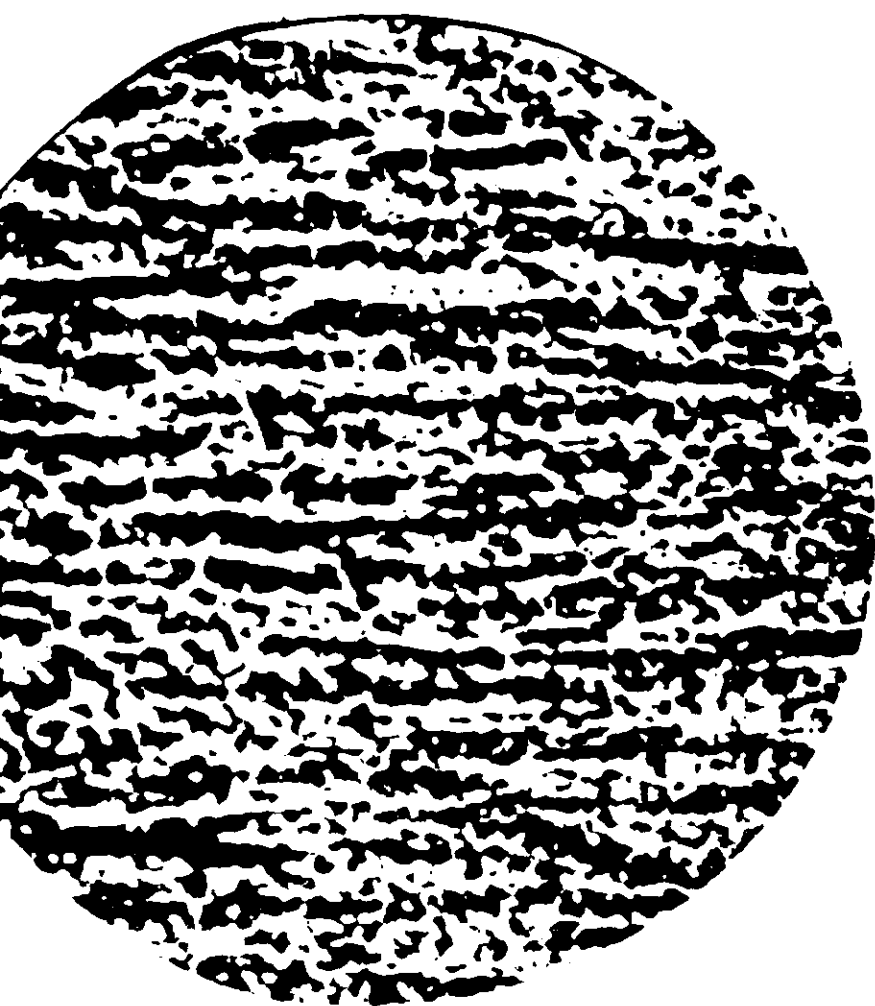
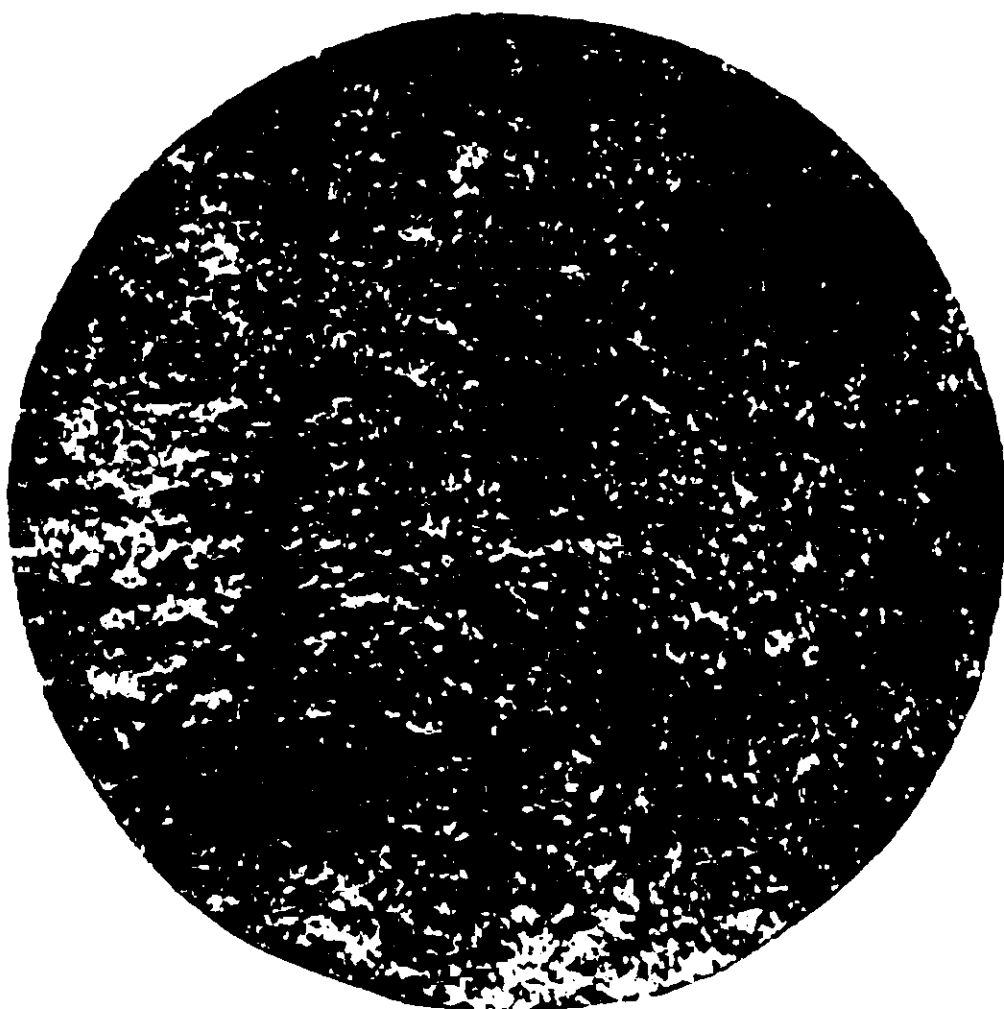
Fot. 2

DANESI - ROMA

1
3.
4

28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41

Num. 1

Num. 2

Num. 3

Num. 4

Num. 5

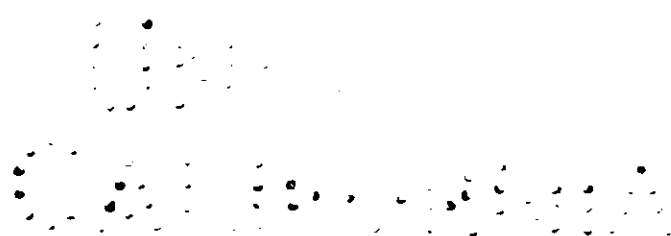
Num. 6

Num. 7

Num. 8

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XL - VOLUME XL - 1910

PARTE SECONDA

ROMA

PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XL

PARTE SECONDA

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 9 settembre 1910).

FASCICOLO II.

(Pubblicato il 13 ottobre 1910).

FASCICOLO III e IV.

(Pubblicato il 24 novembre 1910).

FASCICOLO V e VI.

(Pubblicato il 10 gennaio 1911).

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sul peso molecolare dell'acqua sciolta in varii solventi.

Nota di G. BRUNI e M. AMADORI.

(Giunta il 28 ottobre 1909).

Le nostre cognizioni sulla grandezza molecolare dell'acqua allo stato gassoso e allo stato liquido sono completamente fissate. Così noi sappiamo che la sua densità di vapore corrisponde alla formola semplice H_2O. Allo stato liquido invece essa è costituita da molecole più complesse; dalle loro misure della tensione superficiale, Ramsay e Shields (1) deducono ohe il grado di associazione varia da 3,8 a 0° fino a 2,6 a 100°.

È singolare invece quanto scarse e malsicure siano le nostre cognizioni intorno al peso molecolare dell'acqua disciolta in altri liquidi.

Nei principali trattati di chimica inorganica, anche recenti, si trovano indicazioni non sempre esatte su questo argomento. Così Sabatier nel capitolo « Acqua » del Traitè de Chimie minerale di Moissan (2) dice « che la determinazione del peso molecolare per crioscopia od ebullioscopia nei solventi non ossidrilati, come gli idrocarburi ecc. conduce ad ammettere per l'acqua, come per gli alcooli, una molecola condensata, e sensibilmente doppia della normale ». Ora ciò non è completamente esatto come vedremo subito.

(1) Zeitschr. f. physik. Chemie, *12*, 433 (1893).
(2) Voi. I, pag. 259.

Mentre numerose e sicure sono le nostre cognizioni sulla polimerizzazione degli alcooli, fenoli, acidi ecc. in solventi associanti per opera di Paternò e scolari, di Auwers ed altri, scarse ed incomplete sono le notizie sul comportamento dell'acqua.

Abbiamo potuto rintracciare solo le seguenti determinazioni crioscopiche su soluzioni d'acqua in altri solventi.

Eykman (1) ha trovato in fenolo molecole semplici, così pure Bruni e Manuelli (2) in uretano ed acetamide, Lespieau (3) in acido cianidrico, Jones e Murray (4) in acido formico. Ciò non deve stupire dato che il fenolo è un solvente idrossilato in cui i complessi molecolari non sono stabili, e gli ultimi tre sono solventi dotati di forte potere dissociante. Anche in uretano secondo Eykman (5) i corpi ossidrilati danno abbassamenti normali.

Dati corrispondenti a molecole più o meno associate si ebbero solo da Eykman (6) con p toluidina, da Bruni e Manuelli (7) con cianuro d'etilene, e da Jones e Murray (8) con acido acetico. Questi due autori però fecero una sola determinazione a una sola concentrazione; i risultati di Eykman. come vedremo, non sono in questo caso da ritenersi esatti; ed il cianuro d'etilene usato da Bruni e Manuelli ha in molte sue proprietà un comportamento assai singolare ed anomalo.

Ci sembrò quindi necessario di intraprendere una serie piuttosto estesa di ricerche su questo soggetto; e poichè non è dubbio che in solventi dissocianti l'acqua dia molecole semplici, la nostra attenzione fu rivolta a quei solventi in cui dovevano aspettarsi molecole complesse. Come tali i più indicati sarebbero stati gli idrocarburi, ma non riuscimmo a trovarne alcuno in cui l'acqua fosse abbastanza solubile. Ci rivolgemmo allora ad alcuni derivati alogenati, come il bromoformio, ed il bromuro d'etilene: queste sostanze hanno una costante crioscopica molto forte e permettono

(1) Zeitschr. f. physik. Chemie, *4*, 503, (1889).
(2) Zeitschr. f. Elektrochemie, 1904, 602.
(3) Compt. rend., *140*, 855, (1905).
(4) Amer. chem. Journ., *30*, 193, (1903).
(5) Loco cit. 506.
(6) Ibidem.
(7) Loco cit.
(8) Loco cit.

quindi di operare anche a concentrazioni estremamente deboli; d'altra parte esse sono solventi associanti come gli idrocarburi.

Oltre questi usammo solventi a bassa costante dielettrica, come eteri e ammine. Le sostanze adoperate sono le seguenti:

1. Bromoformio . . .	Cost. dielettr.(1)	4.5	Depress. mol.(2)	K=144
2. Bromuro d'etilene .	» »	4,8	» »	» 118
3. Dimetilanilina. . .	» »	5.07	» »	» 58
4. p-Toluidina	» »	3,0	» »	» 53
5. Ossalato dimetilico .	» » (3)	—	» »	» 50
6. Succinato dimetilico.	» »	—	» »	» 55,5
7. Veratrol	» »	—	» »	» 64

Per ragioni ovvie, ponemmo una cura speciale nella disidratazione dei solventi. Le determinazioni furono eseguite col solito apparecchio Beckmann.

Per il bromoformio. il bromuro d'etileue e la dimetilanilina, in cui la solubilità è minima, fummo obbligati a preparare grandi quantità di soluzione, partendo da 200 a 600 grammi di solvente, aggiungendovi da un picnometro una o due goccie di acqua e sbattendo in boccia a smeriglio; determinammo infine il punto di congelamento di varie porzioni di queste soluzioni.

I risultati ottenuti sono riportati nella seguente tabella:

Gr. di acqua in 100 gr. di solvente	Abbassamenti crioscopici	Pesi molecolari (H_2O=18,016)	Grado di associazione
I. Solvente: *Bromoformio* — p. f. + 7°,8; K=144.			
0,0105	0°,08	18,9	1,05
0,0142	0 .10	20,4	1,13
0,0174	0 ,11	22.7	1,26
0,0196	0 .125	22,5	1.25
0,0196	0 .12	23,5	1.30
II. Solvente: *Bromuro d'etilene* — p. f. + 10°.0; K=118.			
0,0144	0°,08	21,2	1,18
0.0146	0 ,08	21,5	1,19
0,0228	0 ,12	22,4	1.24
0,0252	0 ,13	22,8	1,27
0,0286	0 ,145	23,2	1.29

(1) Landolt-Börnstein Tabellen, III ediz., 767-771.
(2) ibidem, 501-504
(3) Non è nota: per l'etere dietilico è 8,08

Gr. di acqua in 100 gr. di solvente	Abbassamenti crioscopici	Pesi molecolari ($H_2O = 18,016$)	Grado di associazione
III. Solvente: *Dimetilanilina* — p. f. + 2°; K = 58,			
0,0305	0°.08	22,1	1.23
0,0309	0, 08	22,4	1.24
0,0350	0, 085	23,8	1.32
IV. Solvente: *p-toluidina* — p. f. 43°,4; K = 53.			
0,119	0°,335	18,8	1,04
0,196	0 .515	20,1	1,12
0.290	0 ,72	21,3	1,18
0.405	0 ,995	21,5	1,19
0.541	1 ,30	22,0	1.22
0,723	1 66	23,0	1,28
0,780	1°,785	23.1	1.28
1,040	2 .26	24,3	1,35
1,061	2 ,32	24.2	1.34
1,406	3 ,05	24,4	1.35
V. Solvente: *Ossalato dimetilico* — p. f. 40,8, K = 50.			
0.0825	0°,20	20,6	1,14
0,159	0 ,35	22.7	1.26
0,371	0 .75	24,7	1,37
0.446	0 ,86	25,9	1,44
0,877	1 .46	30.0	1.67
1,080	1 ,74	31.0	1,72
1,310	1 ,94	33.7	1,87
1,820	2 ,53	35,9	1.99
VI. Solvente: *Succinato dimetilico* — p. f. 19°,5; K = 55,5.			
0,236	0°,615	21,3	1,18
0,270	0 ,68	22.0	1,22
0.546	1 .335	22.6	1,25
0.609	1 ,48	22.8	1,27
0.845	1 ,93	24,3	1,35
1,330	2 ,68	27.5	1,53
2,130	3 ,63	32,5	1,80
VII. Solvente: *Veratrol* — p. f. 22°,5; K = 64.			
0.0539	0°,195	17.6	0,98
0,145	0 ,47	19,7	1,09
0,182	0 .58	20.0	1.11
0.287	0 .86	21,3	1,18
0,293	0 ,86	21.8	1,21
0,446	1 .21	23.5	1,30
0,451	1 ,255	23,0	1.28
0.616	1 .00	24.6	1.37
0.620	1 .595	24,8	1,38
0,995	2 ,225	28,6	1.59
1,121	2 385.	30 0,	1 67

Con i tre primi solventi fu sempre eseguita una sola determinazione cioè a una sola concentrazione. Con gli altri solventi, in cui la solubilità dell'acqua è maggiore, vennero eseguite per ogni esperienza tre misure a tre concentrazioni diverse. Nella tabella i valori ottenuti sono disposti in ordine di concentrazione crescente, perchè ne risulti più evidente l'andamento.

Le determinazioni in toluidina hanno dato valori molto più bassi di quelli di Eykman; ciò è senza dubbio da attribuire alle impurezze del prodotto da lui adoperato, come risulta dal punto di fusione più basso.

Dall'insieme dei nostri dati si vede che in solventi non dissocianti l'acqua ha veramente la tendenza a dare molecole complesse; valori corrispondenti alla formola doppia o non si raggiungono o solo a concentrazione elevata.

Il risultato più interessante è che in tutti i solventi, compresi i più associanti, a soluzione diluita l'acqua tende a dare molecole semplici: crediamo che si possa asserire con grande verosimiglianza che in tutti i solventi l'acqua a diluizione, sufficientemente grande, si trova allo stato di molecole semplici H_2O, come allo stato di vapore.

Eseguimmo in seguito alcune serie di determinazioni per provare e confermare sperimentalmente il potere associante dei solventi adoperati.

Queste proprietà furono già provate da altri autori per il bromoformio, l'ossalato dimetilico e la dimotilanilina [1]. Le nostre esperienze furon eseguite per il bromuro di etilene, il succinato dimetilico ed il veratrol: come rappresentanti tipici delle diverse specie di sostanze ossidrilate vennero adoperati: aloool etilico, fenolo ed acido acetico. I risultati ottenuti sono dati nelle seguenti tabelle:

(1) Ampola e Manuelli, Gazz. chim. ital., *25*, II, 91 (1895); Ampola e Rimatori, Rend. Accad. Lincei, 1896, II, 404; Gazz. chim. ital., *27*, I, 51 (1897).

I. ALCOOL ETILICO — $C_2H_6O = 46$.

Concentrazioni	Abbassamenti crioscopici	Peso molecolare	Grado di associazione
	1. Solvente: *Bromuro d' etilene.*		
0,294	0°.705	49,2	1,07
0,304	0 ,72	49,8	1,08
0.362	0 ,84	50,8	1.10
0,609	1 ,29	55,7	1,21
0,813	1 .54	62.2	1,35
0,929	1 .685	65,0	1,41
1,532	2 ,27	79,6	1.66
1,739	2 ,40	85.5	1,86
3,036	3 ,00	119,4	2,59
3.633	3 .19	134,3	2.92
	2. Solvente: *Succinalo dimetilico.*		
0,262	0°,315	46,1	1.00
0,401	0 .485	45.8	0.99
0,469	0 ,545	47,7	1.02
1,192	1 ,28	51,6	1,12
1,494	1 ,55	53,4	1,16
2,291	2 ,34	54,3	1,18
3,198	3 ,02	58,7	1,28
	3. Solvente: *Veratrol.*		
0,443	0°,57	49,7	1,08
0,719	0 ,905	50,8	1,10
1,121	1 ,35	53,1	1,15
1,977	2 ,26	55,9	1,21
2.257	2 .495	57,8	1,25
4,126	4 ,10	64,4	1,40
5.083	4 ,70	69,2	1.50

II. FENOLO — $C_6H_6O = 94$

Concentrazioni	Abbassamenti crioscopici	Peso molecolare	Grado di associazione
	1. Solvente: *Bromuro d'etilene*		
0.252	0°.31	95,9	1,02
0.271	0 ,33	96,9	1,03
0,567	0 ,67	99,8	1,06
1.096	1 ,24	104,2	1,11
1,743	1 ,845	111,4	1,18
2,341	2 .355	117,3	1,25
3,037	2 ,89	124,0	1,32
3.210	3 ,01	125,8	1,34
4,176	3 .63	135,7	1,44

Concentrazioni	Abbassamenti crioscopici	Peso molecolare	Grado di associazione

2. Solvente: *Succinato dimetilico*

Concentrazioni	Abbassamenti crioscopici	Peso molecolare	Grado di associazione
0,378	0°.225	93,2	0.99
0,478	0 ,28	94.7	1,01
1.338	0 ,765	97.0	1.03
1,349	0 ,775	96,6	1,02
1,497	0 ,86	96,6	1,02
2.870	1 ,585	100.4	1.06
3,609	1 ,99	100.6	1,06
3,622	1 .99	101.1	1,07
4,123	2 ,26	101,2	1.07

III. Acido acetico — $C_2H_4O_2 = 60$

1. Solvente: *Bromuro d'etilene*

Concentrazioni	Abbassamenti crioscopici	Peso molecolare	Grado di associazione
0.173	0°,205	99.5	1.66
0,255	0 .29	103,7	1,73
0,677	0 ,70	114,1	1.90
1.291	1 ,24	122,8	2.05
2.366	2 .135	130.7	2.18
4,131	3 .41	142.9	2.38
4,921	3 ,885	149,4	2,49

2. Solvente: *Succinalo dimetilico*

Concentrazioni	Abbassamenti crioscopici	Peso molecolare	Grado di associazione
0,421	0°,385	60,6	1.01
0,615	0 .56	60,9	1,01
0,898	0 ,77	64.7	1.08
1,510	1 .24	67,5	1,12
3,011	2 ,16	77,3	1.29
3,334	2 ,39	77,4	1,29

3. Solvente: *Veratrol*

Concentrazioni	Abbassamenti crioscopici	Peso molecolare	Grado di associazione
0,389	0°,39	63.8	1,06
0,462	0 .47	62,9	1.05
1,156	1 ,085	68,1	1,13
2,539	2 .15	75,5	1,26
3,409	2 ,74	79,6	1,33
4.708	3 .60	83.6	1,39
4.954	3 ,77	84,1	1,40

Vediamo che in tutti questi casi si ha associazione; essa è maggiore per il bromuro d'etilene e più piccola per il succinato dimetilico, in accordo con la grande costante dielettrica che tutti

gli eteri posseggono. I valori da noi ottenuti con il veratrol sono un po' inferiori a quelli di Paternò [1] con lo stesso solvente.

E' facile osservare che l'alcool ed il fenolo si comportano sempre come l'acqua, cioè a grande diluizione tendono a dare molecole semplici. Al contrario il comportamento dell'acido acetico in bromuro d'etilene è del tutto diverso: se estrapoliamo graficamente i valori ottenuti in questo ultimo caso si vede che a diluizione infinita essi non tendono verso la formola semplice, ma ad un valore che è circa una volta e mezza più grande. Un comportamento identico fu osservato per il bromoformio con acido acetico da Ampola e Manuelli (loco citato), come mostra la seguente tabella:

Concentrazioni	Peso molecolare ($C_2H_4O_2 = 60$)	Grado di associazione
0,224	115,2	1,92
0,821	125,1	2.08
1,940	134,3	2,24
3,153	145,8	2.43

Nei solventi poco associanti però l'acido acetico si comporta come le altre sostanze.

Evidentemente le molecole complesse che esistono nel liquido puro si conservano solo nelle soluzioni concentrate e si disaggregano gradualmente con l'aumentare della diluizione. Fra questi complessi i più stabili sono quelli dell'acido acetico: quelli dell'acqua invece sono i più instabili; infatti mentre il grado di associazione dell'acqua pura, secondo le ricerche di Ramsay e Shields, è maggiore che per le altre tre sostanze studiate, essa appare meno associata che quest'ultime quando è sciolta nei vari solventi.

Finalmente accenneremo che, in una recente nota sull'acido monocloroacetico come solvente crioscopico, il dott. E. Mameli [2] espose i risultati di alcune determinazioni di peso molecolare dell'acqua; essi concordano perfettamente con i nostri. Infatti egli trova a grande diluizione molecole semplici che gradualmente s'associano con l'aumentare della concentrazione e precisamente il peso molecolare da 19.9 per soluzioni al 0,492 % sale a 23,29 per soluzioni al 4,474 %.

(1) Gazz. chim. ital., *26*, II, (1896) 9.
(2) Gazz. chim. ital., *39*, II, 684 (1909).

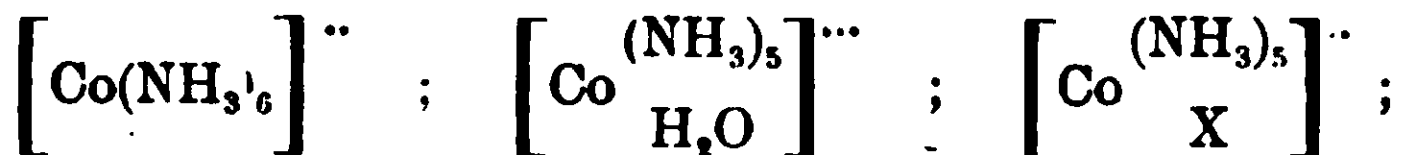
Padova, Istituto di chimica generale, 1909.

Combinazioni complesse del cobalto con gli acidi clorico e perclorico.

Nota di ROBERTO SALVADORI [1].

(Giunta il 17 novembre 1909).

Dopo la preparazione del clorato e del perclorato di idrazina [2] sulla cui esistenza allo stato cristallino si poteva essere incerti per la natura dei loro joni era senz'altro prevedibile, la possibilità di preparare altre combinazioni dell'acido clorico e perclorico a cationi più resistenti pure essendo complessi. Così ho voluto preparare i sali dei cationi complessi del cobalto:

$$\left[Co(NH_3)_6\right]^{\cdot\cdot} \quad ; \quad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ H_2O\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot\cdot} \quad ; \quad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ X\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot} \quad ;$$

l'interesse dei quali composti non riguarda soltanto la stabilità del gruppo complesso verso i due ioni fortemente ossidanti quali il ClO'_3 e il ClO'_4 ma anche il loro carattere esplosivo. Infatti questi composti sono tutti energicamente esplosivi; i clorati tanto alla percussione quanto alla accensione. i perclorati esplodono per percussione o in presenza di un innesco.

Ho voluto inoltre sostituire all'ammoniaca. l'idrazina e preparare così gli *idrazinati* secondo le indicazioni dell'Hartwig e Meyer [3]. Questi composti sono di una esplosività veramente eccezionale e superiore a quella di tutti i clorati conosciuti; la loro temperatura di esplosione è al di sotto dei 100 gradi.

Per quanto riguarda la stabilità a temperatura ordinaria i perclorati sono stabilissimi mentre i clorati si decompongono lentamente; i lutei composti presentano tuttavia una stabilità superiore a quella dei roseo e purpureo composti, e in realtà questi sono più sensibili alla esplosione dei composti lutei. Si vede che la sostituzione di gruppi differenti nel complesso $Co(NH_3)_6^{\cdot\cdot\cdot}$ indebolisce la resistenza del gruppo stesso.

Quanto ai metodi analitici impiegati essi sono i soliti: il cloro fu determinato per pesata sotto forma di cloruro di argento. ri-

[1] Communicazione fatta al VII Congresso di Chimica in Londra - 1909.
[2] Salvadori, Gazz. chim. ital. *(37)* II, 32.
[3] Zeit. Anarg. Ch., Bd *60*, 1908, 247.

ducendo i clorati col solfato ferroso in soluzione ammoniacale. I per clorati furono tutti ridotti per via secca in presenza di carbonato sodico usando le precauzioni indicate dal Piria, vale a dire : la sostanza era posta in un crogiolino di platino che veniva riempito di carbonato di sodio e capovolto entro un'altro crogiolo di platino più grande che si finiva di riempire con carbonato sodico. Il riscaldamento si effettuava lentamente e in modo che solo il fondo del crogiolo fosse al calor rosso. In questo modo le perdite di cloro sono insensibili.

Avevo già fatto quasi tutte le determinazioni con questo metodo quando uscì la nota del Rothmund [1] sulla riduzione dei perclorati col solfato di titanio. Astrazione fatta di questo metodo che io non ho potuto ancora sperimentare è certo che tutti quelli tentati fin' ora [2] sono ben lontani dall'essere pratici e da preferirsi a quello per via secca.

L'ammoniaca fu determinata per distillazione con eccesso di idrato sodico.

Il cobalto fu determinato allo stato metallico per riduzione elettrolitica in presenza di ossalato ammonico aggiunto direttamente alla soluzione del clorato o del perclorato. Il deposito metallico che così si otteneva era sempre impuro di carbone tanto che sono sempre stato costretto a ridisciogliere il cobalto precipitato nell'acido solforico, filtrare, ridurre a piccolo volume e tornare a fare l'elettrolisi; nella seconda precipitazione la quantità di carbone era inapprezzabile. Sul deposito di carbone influisce la presenza del cloro sia questo sotto forma di acido clorico, perclorico o cloridrico, poichè anche da soluzioni cloridriche si ha sempre separazione di carbone. Malgrado questi inconvenienti è preferibile questo metodo a quello del solfato ammonico poichè in questo caso si separa troppo facilmente dal solfuro di cobalto assai difficile a riportare in soluzione.

Clorato di luteo cobalto — Questo sale fu ottenuto trattando una soluzione al 5 % di clorato di cobalto con ammoniaca concen-

[1] Zeitschr. f. Anorg. Ch., Bd *62*, 1909, *68*. Cfr. A. Stähler, Chim. Itg, *33*, 759.

[2] Crf. Tommasi, Boll. Soc. chim. [2]. *38*. 148; Sjollema - Zeitschr Anorg. Ch., *42*, 1904, 127 senza tener conto dei tentativi (del O, Loew e K. Aso. Centr. Blatt, 1906, II, 492 e H. Ditz, Gmelin, v. II, 1, p. 104.

trata in eccesso fino a ridisciogliere il precipitato formatosi. Attraverso alla soluzione ammoniacale ohe imbrunisce rapidamente all'aria fu fatta passare una lenta corrente di ossigeno tenendo la temperatura a 50°.

Per 10 gr. di clorato di cobalto l'ossidazione si puó ritenere completa dopo 12 ore durante le quali anche l'eccesso di ammoniaca è quasi completamente scacciato. Si aggiunge allora un discreto eccesso di acido clorico (D 1.12) e si concentra a bagno maria finchè l'acido clorico comincia a decomporsi, il che è avvertito da piccoli scoppietti ohe si odono di tanto in tanto durante l'evaporazione. Si sospende il riscaldamento, si fa raffreddare alla cannella e si lascia riposare. Dopo due o tre giorni di riposo si separa una discreta quantità di clorato di luteo cobalto cristallizzato con una molecola di acqua: $Co(NH_3)_6(ClO_3)_3 . H_2O$.

Dall'acqua madre in seguito si separano dei cristalli di clorato di roseo cristallizzato pure con una molecola di acqua. Però l'acido clorico va lentamente decomponendosi e insieme al clorato si separa del cloruro.

Assai più speditamente si ottiene il clorato di luteo per doppia trasformazione dal cloruro di luteo-cobalto e dal clorato di argento. A tale scopo si prepara a parte una soluzione di clorato di argento sciogliendo circa 5 gr. di carbonato di argento in 50 cmc. di acido clorico D. 1,12; si filtra e si riunisce questa soluzione con quella che oontiene in 100 cmc. di acqua 5 gr. di cloruro di luteo in sospensione. Si scalda fino alla ebollizione, si tiene per qualche tempo ancora a bagnomaria agitando sempre e si filtra a caldo. Già alla temperatura ordinaria si separano dei cristalli di clorato di luteo, ma essendo questo abbastanza solubile nell'acqua la maggior parte rimane in soluzione. Per ottenerlo quasi quantitativamente si fa congelare la soluzione con miscuglio di ghiaccio e sale e la massa così congelata si pone su di un filtro; il ghiaccio fonde e sul filtro rimane cristallizzato in aghi setacei il clorato di luteo cobalto anidro: $Co(NH_3)_6 . (ClO_3)_3$.

I. gr. 0,3866 di sostanza diedero gr. 0,0952 di NH_3.

II. gr. 0,3370 di sostanza diedero gr. 0,3441 di AgCl

Calcolato: NH_3 24,78; Cl 25,87; trovato: NH_3 24,62; Cl 25,45.

Il clorato di luteo cobalto anidro è una sostanza che cristallizza in piccoli aghi setacei gialli solubili il 7,87 % nell'acqua alla

temperatura di 18° c. La sua solubilità aumenta straordinariamente con la temperatura. Per evaporazione lenta della soluzione acquosa o col primo metodo diretto di preparazione si ottengono dei cristalli piuttosto grossi prismatici di clorato di luteo cobalto con una molecola di acqua di cristallizzazione che perde completamente a 100° c. Scaldato rapidamente esplode a 120°; invece scaldato lentamente l'esplosione avviene poco dopo i 150° c.

Questo composto dà tutte le reazioni caratteristiche dei luteo-composti:

Con pirofosfato sodico si ottiene un bel precipitato bianco-argenteo con riflessi setacei.

Si ottengono precipitazioni giallo o giallo-aranciate con acido fluosilicico — con cloruro di platino — con ferro-cianuro potassico con ossalato ammonico.

Con l'acido solforico concentrato si ha quasi immediatamente una esplosione.

Con acido solforico diluito tanto a caldo che a freddo si ha precipitato giallo di solfato di luteo.

Con acido cloridrico concentrato una parte si decompone con sviluppo di cloro e formazione di una soluzione azzurra di cloruro di cobalto, una parte resta indisciolta allo stato di cloruro di luteo.

Con acido nitrico sia concentrato che diluito a freddo o a caldo il clorato di luteo non si discioglie.

Con permanganato potassico in soluzione acida non si ha riduzione nemmeno dopo ebollizione; in un mezzo alcalino già a freddo si ha colorazione verde e a caldo si sviluppa ammoniaca e si precipita dell'ossido di cobalto insieme a ossido di manganese.

Si ottiene riduzione completa con zinco e acido solforico; così pure con una soluzione ammoniacale di solfato ferroso.

Il nitrato d'argento anche dopo ebollizione non è ridotto che in piccolissima parte.

Clorato di idrazincobalto — Se si tratta il clorato di luteo con soluzione al 50 % di idrato di idrazina dopo che l'ammoniaca si è sviluppata si ottiene una soluzione di color leggermente roseo a caldo e aranciato a freddo. Evaporando a bagno-maria questa soluzione si ottiene una sostanza gialla, cristallina, all'aspetto perfettamente analoga al clorato di luteo cristallizzato.

Questa sostanza contiene il 19,90 % di azoto alla quale percentuale corrisponderebbe la formula $Co(N_2H_4)_2(ClO_3)_2$; e che il composto ottenuto non sia più corrispondente a quello del cobalto trivalente lo dimostra il fatto che questa sostanza dà precipitato col perclorato di ammonio in soluzione ammoniacale ([1]).

Il composto così ottenuto è di una esplosività veramente eccezionale; esplode alla minima percussione o sfregamento oppure se scaldato intorno a 90°.

Gli effetti della esplosione sono dilanianti; bastarono 25 cgr. esplosi spontaneamente entro una sottile capsula di vetro per produrre entro il tavolo di tre cm. di spessore un foro del diametro di circa 3 cm.

Nel trattare il clorato di luteo cobalto con idrato di idrazina, una piccola quantità di ossido di cobalto si separa quasi sempre; è perciò necessario filtrare anche se la soluzione fosse apparentemente limpida, poichè quella piccola quantità di ossido di cobalto agisce da catalizzatore e provoca l'esplosione della sostanza nel momento che avviene la cristallizzazione, anche se questa si effettua per aggiunta di alcool alla soluzione concentrata di clorato di luteo nell'idrato di idrazina.

Tutte le volte che io ho trascurato questa filtrazione ho sempre avuto al momento della cristallizzazione l'esplosione spontanea, mentre filtrando ciò non avveniva.

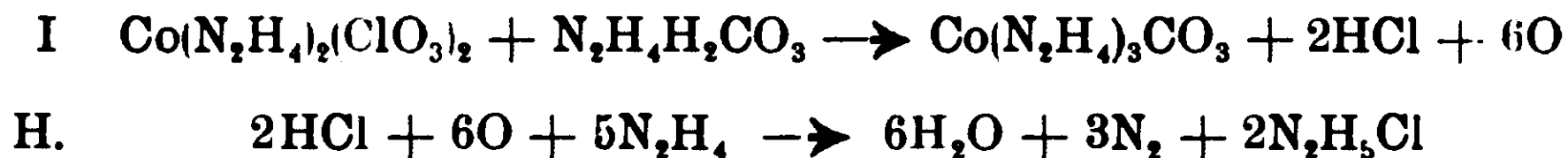
Se sulla soluzione di clorato di idrazincobalto in eccesso di idrato di idrazina si fa agire l'anidride carbonica, oppure si lascia semplicemente per molto tempo la soluzione esposta all'aria, si ottiene: carbonato di tridrazin-cobalto col 38,80 % di azoto, cloruro di idrazina, e si svolge azoto.

Questa reazione avviene solo in presenza di un forte eccesso di idrato di idrazina. Essa si potrebbe spiegare con l'ammettere che si formi prima di tutto del carbonato di idrazina che reagisce a sua volta sul clorato riducendo l'acido clorico e precipitando l'idrazinato. L'ossigeno che si pone in libertà trasforma l'eccesso di idrazina in acqua e azoto.

La reazione avverrebbe perciò in due fasi:

([1]) Salvadori: « Impiego del perclorato di ammonio come reattivo ». Comunicazione fatta alla terza riunione della Società per il Progresso delle Scienze, Padova settembre 1909, Vedi Gazz. Ital., questo fascicolo.

I $Co(N_2H_4)_2(ClO_3)_2 + N_2H_4H_2CO_3 \rightarrow Co(N_2H_4)_3CO_3 + 2HCl + 6O$

H. $2HCl + 6O + 5N_2H_4 \rightarrow 6H_2O + 3N_2 + 2N_2H_5Cl$

Difatti la soluzione di clorato di idrazin-cobalto nell'idrato di idrazina per azione dell'anidride carbonica lascia sviluppare un gas che è azoto.

Clorato di roseo cobalto. — Le acque madri che hanno generato il clorato di luteo lasciano depositare per ulteriore concentrazione del clorato di roseo cristallizzato con una molecola di acqua. Meglio si ottiene il clorato di roseo cobalto per doppia trasformazione dal clorato di argento e cloruro di roseo cobalto. Alla soluzione così ottenuta convenientemente concentrata e raffreddata, si aggiunge un forte eccesso di alcool assoluto che fa precipitare il clorato di roseo anidro. Il precipitato così ottenuto si lava con alcool, si lascia sul cloruro di calcio e poi finisce di seccare a 100°.

I. gr. 0,4880 di sostanza diedero gr. 0,1028 di NH_3.

II. gr. » di sostanza diedero gr. 0,0663 di Co.

III. gr. 0.3674 di sostanza diedero gr. 0,3846 di AgCl.

Calcolato: NH_3 20,60; Co 14,30; Cl 25,81

Trovato: NH_3 20.69; Co 14.50; Cl 25,87.

Il clorato di roseo cobalto se è anidro si presenta sotto forma di una polvere cristallina rosso-rosa setacea; cristallizzato con una molecola di acqua si presenta in cristalli allungati prismatici. E' solubilissimo tanto a caldo che a freddo nell'acqua, a 18° la solubilità è del 105,8 per cento; nell'alcool è appena solubile.

Il clorato di roseo cobalto cristallizzato con acqua non esplode quasi più alla percussione; a 100° perde l'acqua di cristallizzazione e allora esplode energicamente alla percussione, a 110° si decompone lentamente, mantenuto per qualche tempo a 130° finisce per esplodere; tuttavia l'esplosione violenta vera e propria si ha subito dopo di 150°.

Il *clorato di purpureo cobalto* fu ottenuto per doppia decomposizione dal cloruro di purpureo trattato un clorato di argento.

In principio la precipitazione è abbondante, poi l'eliminazione dell'ultimo residuo di cloro si compie assai lentamente. Avendo messo in reazione 5 gr. di cloruro di purpureo, la precipitazione del cloruro di argento continuò per circa 20 giorni e giorno per giorno si separava il precipitato di cloruro d'argento formatosi. Se si

aggiunge del clorato di argento in eccesso la precipitazione continua fino ad eliminazione completa dell'argento ione. Evidentemente avviene una riduzione del clorato a cloruro che per la presenza dell'argento si separa e la reazione procede fino a completa eliminazione dell'argento. Concentrando la soluzione di clorato di purpureo a debole calore si ottengono col riposo dei cristalli tetraedrici, grossi, di colore rosso granato.

Con acido cloridrico tanto il clorato di roseo quanto quello di purpureo sviluppano del cloro e si ottiene del cloruro di purpureo insolubile in eccesso di acido cloridrico.

Con acido solforico si ottiene una soluzione cont mente il solfato della cobalto ammina, anche l'acido solforico concentrato dà la stessa reazione quantunque si decomponga il residuo dell'acido clorico somministrando del cloro. La soluzione diluita di questi composti non precipita col perclorato di ammonio in soluzione ammoniacale. Con aoido nitrico si ottiene il nitrato della cobalto ammina. Il permanganato potassico viene ridotto solamente a caldo e in soluzione alcalina allo stato di manganato.

Con pirofosfato sodico si ha precipitazione immediata; il precipitato si ridisoioglie in un ecoesso di reattivo e collo sbattimento si torna ad avere il precipitato.

Con ferrocianuro potassico si ottiene col composto roseo un precipitato verde che imbrunisce lentamente, col composto purpureo il precipitato è verde-bruno e va diventando a caldo di color cioccolatto.

Il cloruro di platino precipita in color rosso-rosa col composto roseo in color rosa-chiaro col composto purpureo.

Perclorato di cobalto. — Questo composto di cui non trovasi notizia nella letteratura l'ho preparato trattando il carbonato di cobalto con aoido perclorico, D 1,12, in modo però che il carbonato fosse sempre in eccesso. Evaporai la soluzione a piccolo volume per scacciare l'anidride carbonica, filtrai e portai a consistenza sciroppposa; ripresi il residuo con pochissima acqua e lo lasciai per alcuni giorni nel vuoto sull'acido solforico.

Si separano in tal modo dei prismi della lunghezza anche di quattro centimetri corrispondenti alla formula $Co(ClO_4)_2 . 6H_2O$.

Gr. di sostanza 0,980 diedero gr. 0,1598 di Co.

Cobalto trovato 16,29 %; calcolato 16,12 %.

Questa sostanza perde a 100° una parte dell'acqua di cristallizzazione e si trasforma in una polvere violacea straordinariamente igroscopica, poco dopo i 100° incomincia la decomposizione parziale del perclorato [1]. Esplode appena alla percussione e riscaldato rapidamente deflagra senza esplodere. I cristalli di perclorato di cobalto lasciati all'aria vanno subito in deliquescenza.

Perclorato di cobalto ammonico. — Trattando una soluzione di perclorato di cobalto con ammoniaca fuori dal contatto dell'aria, si ottiene un precipitato di cui una parte soltanto è solubile in uu forte eccesso di reagente. La soluzione ammoniacale all'aria imbrunisce rapidamente e il precipitato finisce per passare tutto in soluzione.

Se la precipitazione si fa in presenza di una soluzione satura di perclorato di ammonio nell'ammoniaca, il precipitato rosa che si ottiene è completamente insolubile, tanto che la soluzione soprastante non reagisce più col solfuro ammonico.

Il precipitato così ottenuto lavato con ammoniaca sempre fuori dal contatto dell'aria fino a eliminazione del perclorato di ammonio fu raccolto su un filtro, lavato ancora con ammoniaca alcoolica ed etere e lasciato sull'acido solforico senza praticare il vuoto.

Si ottiene così una sostanza pulverulenta rosa costituita di perclorato di cobalto con sei molecole di ammoniaca $Co(ClO_4)_2 . 6NH_3$

I. Gr. di sostanza 0,6870 diedero gr. 0,1156 di Co

II. Gr. di sostanza 0,6378 diedero gr. 0.5096 di AgCl

III. Gr. di sostanza 0,3352 diedero gr. 0,09180 di NH_3

Calcolato: Co 16,39; ClO_4 55.28; NH_3 28,33

Trovato: Co 16.82; ClO_4 55.69; NH_3 27.84.

La reazione procede nel senso di una sostituzione diretta della ammoniaca all'acqua [2].

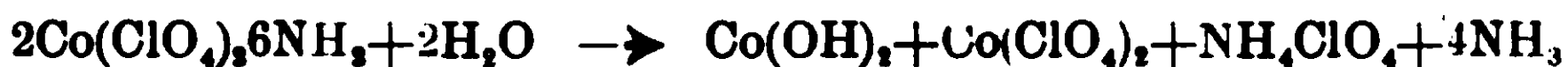
Tale combinazione all'aria perde ammoniaca e acquista acqua con trascurabile variazione di peso dato naturalmente i vicinissimi pesi molecolari dell'amoniaca e dell'acqua, e il colore della sostanza da rosa passa al verde; sull'acido solforico e nel vuoto

[1] Sulla igroscopicità dei perclorati e sull'acqua di cristallizzazione sono in corso delle esperienze che saranno fra breve pubblicate.

[2] Un composto analogo ma con l'acido ossalico è stato ottenuto da Fritz Efraim, Ber. D. Ch. g., 42, 1909, 3850.

perde lentemente ammoniaca trasformandosi in una polvere di un bel color rosso porpora, all'aria la sostanza torna a diventar verde e per azione dell'ammoniaca secca ridiventa rosa. Evidentemente c'è uno scambio diretto e semplice fra l'acqua e l'ammoniaca.

Il perclorato di cobalto ammonico gettato nell'acqua si decompone, si precipita dell'idrato di cobalto e si sviluppa ammoniaca. Se si fa bollire finchè non distilli più ammoniaca, si nota che la soluzione rimanente è neutra e contiene ancora del cobalto, della ammoniaca e tutto l'acido perclorico. Una tale reazione è comune a tutta questa serie dei perclorati metallo-ammonici e avviene secondo l'equazione:

$$2Co(ClO_4)_2 6NH_3 + 2H_2O \longrightarrow Co(OH)_2 + Co(ClO_4)_2 + NH_4ClO_4 + 4NH_3$$

In modo analogo al perclorato di cobalto si comportano perclorato di nichel, quello di manganese, zinco, cadmio, i cui ammoniacati sono insolubili in un eccesso di perclorato d'ammonio.

Perclorato di luteo cobalto. La preparazione dei perclorati è perfettamente analoga a quella dei clorati tanto per via diretta, (nel qual caso l'ossidazione è preferibile farla con acqua ossigenata o con acqua di bromo), quanto per doppia trasformazione dal perclorato di argento. I perclorati si possono ottenere sottoponendo rispettivamente i cloruri di luteo, roseo, purpureo a ripetuti trattamenti con acido perclorico D 1,54 e portando alla ebollizzione su bagno sabbia. L'acido cloridrico viene eliminato, ma con notevole perdita di acido perclorico, poichè il trattamento bisogna ripeterlo quattro - cinque volte.

Quest'ultimo processo è applicabile specialmente alla preparazione del composto purpureo. Il perclorato di luteo cobalto è quasi insolubile nella acqua a 0°; alla temperatura di 18° la solubilità è del 0,967 $^0/_0$, ed è assai maggiore nell'acqua bollente da cui si separa il sale cristallizzato per raffreddamento.

Io ho sempre ottenuto il sale cristallizzato con una molecola di acqua $Co(NH_3)_6(ClO_4)_3 . H_2O$.

gr. 0,4610 di sostanza diedero gr. 0,1003 di NH_3

NH_3 trovato 21,28 ; calcolato 21,36.

A 100° perde il 2,72 $^0/_0$ di peso ; a 110° la perdita dell'acqua di cristallizzazione è completa e da giallo-oro diventa rosso-arancio. A 110° incomincia la decomposizione ed elevando la temperatura si

sviluppa dell'ossigeno e si sublima del cloruro ammonico; a 360°
esplode con violenza.

Con i reattivi si comporta come i lutei composti; dà riduzione
col permanganato potassico in soluzione alcalina.

L'idrazina scioglie il perclorato di luteo sviluppando ammoniaca e lasciando cristallizzare l'idrazinato straordinariamente esplosivo. Con eccesso idrazina e anidride carbonica non si ottiene riduzione come si aveva per il clorato di luteo.

Il perclorato di roseo cobalto ottenuto in tutti e tre i modi sopra descritti, allo stato anidro è un sale di colore rosso granato che cristallizza in ottaedri. Lasciando evaporare la soluzione acquosa si ottiene il perclorato di roseo con una molecola di acqua: $Co(NH_3)_5H_2O . (ClO_4)_3H_2O$.

I. Gr. di sostanza 0,3998 diedero gr. 0,0711 di NH_3

II. Gr. di sostanza 0,3000 diedero gr, 0,0370 di Co

Calcolato: NH_3 17,76, Co 12,33; trovato: NH_3 17,80; Co 12,30.

I cristalli sono di un color rosso-rosa.

Il perclorato di roseo cobalto cristallizzato con acqua è pochissimo solubile in acqua a 0°; alla temperatura di 18° si scioglie nella proporzione del 7,4 %; è abbastanza solubile nell'acqua calda ed è insolubile in alcool ed etere. A 110° perde l'acqua di cristallizzazione e da rosso-rosa diventa rosso-granato. La decomposizione incomincia già a 110° e a 250° si ha l'esplosione.

Il perclorato di purpureo è analogo assai al perclorato di roseo: i cristalli sono pure degli ottaedri di color rosso - bruno, ma la solubilità del composto purpureo è maggiore di quella del roseo: a 18° si scioglie nella proporzione dell'11 %. La temperatura di esplosione è intorno ai 200°. Il perclorato di purpureo fu ottenuto facendo bollire il cloruro di purpereo ripetutamente con acido perclorico, riprendendo il residuo con acqua e facendo cristallizzare il composto in presenza di un eccesso di acido perclorico.

Mentre la soluzione del composto roseo è di un color rosso-rosa la colorazione del composto purpureo è rosso - porpora.

R. Istituto Tecnico Galileo Galilei, Firenze, ottobre 1909.

Sull'uso del perclorato di ammonio come reattivo. Perclorati metallo-ammonici.

Nota di ROBERTO SALVADORI [1].

(Giunta il 17 novembre 1909).

Fra i numerosi ammoniacati dei sali metallici non sono stati ancora presi in considerazione quelli dei perclorati di cui appunto ho intrapreso lo studio. I composti che ho potuto preparare sono quelli di cobalto, nichel, manganese, zinco, cadmio, rame, mercurio, per i quali si può stabilire la formula generale $M.(ClO_4)_2.nNH_3$ dove *M* è il metallo, *n* un numero variabile di molecole di ammoniaca che diponde dalla natura del metallo stesso. Così il cobalto dà il composto: $Co(ClO_4)_2.6NH_3$, lo zinco: $Zn(ClO_4)_2.4NH_3$, il cadmio: $Cd(ClO_4)_2.4NH_3$ [2].

Questi composti si ottengono assai facilmente trattando le soluzioni ammoniacali di un sale qualunque con una soluzione al 20 % di perclorato di ammonio nell'ammoniaca $d = 0{,}90$.

Coi sali di cobalto, nickel, manganese e cadmio si ottiene immediatamente anche da soluzioni diluite la precipitazione completa del metallo sotto forma di perclorato ammoniacale tanto che la soluzione soprastante non da più nessuna reazione col solfuro ammonico.

Le cobalto ammine però non precipitano affatto con la soluzione ammoniacale di perclorato di ammonio.

Coi sali di zinco la precipitazione non è completa, una parte dello zinco resta sempre in soluzione anche se questa è concentrata o per quanto si ecceda nell'aggiunta del reattivo.

Coi sali di mercurio si ottiene un precipitato solubile in eccesso di reattivo.

Coi sali di rame si ha precipitato solo da soluzioni concentrate e dopo lungo riposo.

Si può dunque approfittare di questo comportamento del perclorato di ammonio ammoniacale per la ricerca del cadmio in pre-

[1] Comunicazione fatta alla III riunione della Società per il Progresso delle Scienze. Padova, settembre 1909.

[2] Sulla natura di queste sostanze e sui perclorati in genere sono in corso delle esperienze.

senza del rame nell'analisi del secondo gruppo, sostituendo questo reattivo al cianuro potassico poco stabile e assai pericoloso per la sua velenosità.

Alla soluzione nitrica dei solfuri di rame, bismuto e cadmio si aggiunge come al solito ammoniaca in eccesso e si separa per filtrazione il bismuto; alla soluzione ammoniacale colorata in azzurro dal rame si aggiunge un eccesso di perclorato di ammonio ammoniacale, (gr. 20 di perclorato in 100 di ammoniaca D: 0,90) e si ottiene immediatamente un precipitato bianco cristallino di perclorato di cadmio ammoniacale $Cd(ClO_4)_2 . 4NH_3$. Il precipitato si scioglie a caldo ma col raffreddamento torna a separarsi in cristalli più grossi. Le soluzioni diluite precipitano dopo qualche tempo; tuttavia la sensibilità della reazione va fino all'uno per tremila.

La separazione del cadmio, se il perclorato di ammonio è in forte eccesso, è quantitativa, la soluzione ramica soprastante scolorata col cianuro potassico non dà più nessuna reazione col solfuro ammonico. Tuttavia una determinazione quantitativa del cadmio in presenza di rame con questo metodo non presenta per ora molta praticità poichè il precipitato trattiene una notevole quantità di rame che difficilmente si può separare per lavaggi ripetuti con ammoniaca la quale senza la presenza del perclorato di ammonio scioglie in quantità non trascurabile anche il composto di cadmio.

Il perclorato di ammonio ammoniacale si può utilizzare inoltre per riconoscere un sale di cobalto accanto ad una cobalto ammina e separare questa da quello. Un sale di cobalto della forma CoX_2 precipita completamente con la soluzione ammoniacale di perclorato di ammonio. Il precipitato costituito di: $Co(ClO_4)_2 6NH_3$ è insolubile in ammoniaca fuori del contatto dell'aria o in presenza di un eccesso di perclorato di ammonio. Le cobalto ammine restano in soluzione. Sulla natura del perclorato di cobalto ammoniacale vedi questo fascicolo della gazzetta Chimica Italiana [1].

Il perclorato ammoniacale di cadmio e quello di zinco sono bianchi cristallini, quello di cadmio cristallizza in piccole tavole

(1) Salvadori. Combinazioni complesse del cobalto con gli acidi clorico e perclorico.

romboedriche, quello di zinco invece è costituito da tetraedri. All'aria secca e a 100° sono stabili, a temperatura più elevata cominciano a perdere dell'ammoniaca, a 220° circa fondono e verso 250° si decompongono rapidamente. Esplodono debolmente alla percussione e se scaldati rapidamente.

L'acqua decompone in generale tutti i perclorati ammoniacali mettendo in libertà ammoniaca e facendo precipitare l'idrato del metallo. Nel caso dei perclorati di zinco e di cadmio l'ammoniaca si può titolare direttamente con una soluzione $^{1}/_{5}$ normale di acido cloridrico aggiunto in eccesso determinando l'eccesso con una soluzione corrispondente di idrato sodico.

La quantità di ammoniaca che si mette in libertà trattando un perclorato ammonico con acqua, non dipende dalla quantità di acqua ma dalla temperatura. Se si tratta per es. il perclorato di zinco ammoniacale con dell'acqua a 0° si nota appena col tornasole la reazione alcalina, se si neutralizza con acido cloridrico e se si scalda, si manifesta ancora la reazione alcalina, che diventa sempre più forte coll'elevare della temperatura fino a completa eliminazione dell'ammoniaca libera.

Dati analitici.

Perclorato di cadmio ammoniacale: $Cd(ClO_4)_2 . 4NH_3$

I. gr. 0,4050 di sostanza diedero gr. 0,2256 di $CdSO_4$

II. gr. 0,3150 di sostanza diedero gr. 0.05746 di NH_3

Calcolato: Cd 29,62; NH_3 17,92; trovato: Cd 30,02; NH_3 18,24.

Perclorato di zinco ammoniacale: $Zn(ClO_4)_2 . 4NH_3$

I. gr. 0,2478 di sostanza diedero gr. 0,2154 di AgCl

II. gr. 0,3518 di sostanza diedero gr. 0,0741 di NH_3

III. gr. 0,3000 di sostanza diedero gr. 0,0875 di ZnS

Calcolato: Cl 21,33; NH_3 20,45; Zn 19,67.

Trovato: Cl 21,39; NH_3 20,56; Zn 19.56.

Firenze, R. Istituto Tecnico Galileo Galilei, novembre 1909.

Contributo all'analisi quantitativa di alcuni acidi inorganici solforati.

Nota di A. CASOLARI.

(Giunta il 17 novembre 1909).

Altra volta ho avuto occasione di occuparmi del quesito relativo all'azione degli acidi bromico e jodico sopra l'acido tiosolforico dimostrando che si genera ac. tetrationico [1]. A tal uopo mi avvalsi di un procedimento acidimetrico col quale possono essere determinati gli acidi tionici non solo, ma anche quelli tiosolforico e tiocianico; procedimento che ritengo opportuno di ricordare in questa breve nota onde facilitarne la lettura.

La determinazione dell'acido tionico è stata fatta nel modo seguente. Il liquido in esame, reso perfettamente neutro, viene addizionato di acqua ossigenata, pure neutralizzata, e di un volume noto di NaOH o KOH decinormale. Dopo avere riscaldato a b. m. per circa mezz'ora, si rititola con acido l'eccesso di alcali rimasto: la differenza esprime evidentemente i c. c. di H^2SO^4 $^N/_{10}$ formati, poichè l'ossidazione operata dall' H^2O^2 sopra un'acido tionico può venire espressa dall'equazione seguente

$$Na^2S^4O^6 + 7H^2O^2 + 3H^2O = Na^2SO^4 + 3H^2SO^4 + 7H^2O$$

e in generale da

$$Na^2S^mO^6 + (3m\text{-}5)H^2O^2 + (m\text{-}1)H^2O = Na^2SO^4 + (m\text{-}1)H^2SO^4 + (3m\text{-}5)H^2O$$

Per cui *le molecole di acido solforico che si liberano da una molecola di un politionato con m atomi di solfo, sono uguali ad m-1.* Ne consegue che l'acidità riscontrata nelle esperienze, per due termini vicini della serie politionica, è notevolmente diversa e si comprende appunto come, ad esempio, 10 cc. di $Na^2S^4O^6$ $^N/_{10}$ diano un'acidità di 60 cc. di H^2SO $^N/_{10}$ mentre 10 cc. di $Na^2S^5O^6$ diano quella di 80 cc. di H^2SO^4 $^N/_{10}$ — (v. serie I.).

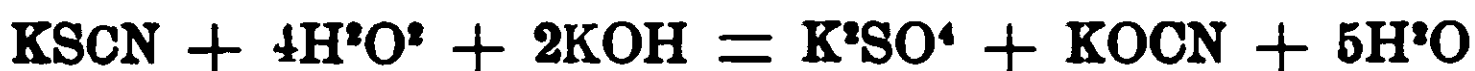
Analogamente l'acido tiocianico per l'azione dell'acqua ossigenata, in mezzo alcalino, viene ossidato con formazione di K^2SO^4 e KOCN, come fu già osservato da altri chimici nel caso del permangato potassico in soluzione alcalina; mentre l'azione di quest'ul-

[1] Gazz. chim. ital., XXXVII, *b*, 1907.

timo ossidante si arresta all'ac. cianidrico e solforico in soluzione acida; per cui Klason [1] proponeva di dosare l'HSCN (anche in presenza di HCl) con soluz. $^N/_{10}$ di $KMnO^4$.

Dopo avere riscaldato a b. m. od a fuoco diretto con piccola fiamma per circa un'ora e quindi scomposta l'H^2O^2 rimasta [2], si addiziona il liquido con soluzione titolata di H^2SO^4, in volume uguale a quello dell'alcali impiegato prima, e si mantiene all'ebollizione per qualche minuto evitando i sussulti. Il cianato viene allora scomposto nel liquido acido e l'anidride carbonica scacciata; ed è utile che tale decomposizione si effettui per non avere poi incertezza sul punto finale della titolazione dell'alcali rimasto.

La reazione avvenuta si può così esprimere:

$$KSCN + 4H^2O^2 + 2KOH = K^2SO^4 + KOCN + 5H^2O$$

L'acidità che in tal caso si determina è data da un volume di soluz. sodica $^N/_x$ uguale al volume di soluz. $^N/_x$ di KSCN impiegato nel saggio. (v. serie IV).

Quando il cianato che vuol determinarsi è l'ammonico è necessario che si riscaldi il liquido, già addizionato della soluz. di alcali, fino a scomparsa completa di ammoniaca; dopo raffreddamento si versa l'H^2O^2 operando come nel caso precedente. L'acidità che si trova, evidentemente è doppia di quella osservata dianzi. (v. serie V).

Anche il tiosolfato libera per l'ossidazione una molecola di H^2SO^4:

$$Na^2S^2O^3 + 4H^2O^2 + H^2O = Na^2SO^4 + H^2SO^4 + 4H^2O$$

Il quesito di determinare i due acidi tiosolforico e tiocianico, l'uno in presenza dell'altro, può quindi essere risolto per via acidimetrica; basta infatti dosare l'acidità generata nell'ossidazione di un volume noto della soluzione dei due acidi: quella spettante al tiosolforico, calcolata a parte in base alla quantità di jodio necessaria a colorare la salda d'amido corrisponde ad un volume di NaOH $^N/_x$ doppio di quello dell'$Na^2S^2O^3$ $^N/_x$ trovato (v. serie II,

(1) Rep. An. Ch., 1887.

(2) Si sono adoperati dei diversi saggi da 30 a 60 cc. di *perhydrol* diluito a 10 vol. %.

III, VI. VII). Evidentemente la differenza delle due acidità spetta al tiocianico. Può anche una sola porzione di liquido servire al procedimento analitico. Basta perciò trasformare il tiosolfato in tetrationato, operando sul liquido ottenuto l'ossidazione e la titolazione acidimetrica nelle condizioni suesposte. Perchè poi $2Na^2S^2O^3 = Na^2S^4O^6$, cioè una molecola di tetrationato si genera da due molecole di tiosolfato, l'acidità che a quest'ultimo compete dopo tale trasformazione. è data da un volume di NaOH $^N/_x$ triplo di quello del J $^N/_x$ impiegato. (v. serie VIII, IX).

Serie	$Na^2S^2O^3$ N/10 cc.	J N/10 cc.	NaOH N/10 cc.	H^2SO^4 N/10 cc.	NaOH N/10 consumati	NaOH N/10 calcolati
I^a	10	10	40	10.3	29.7	30
•	10	•	50	20.4	29 6	»
II^a	10	—	40	20,05	19,95	20

Serie		consum.	calcolati	
III^a	$Na^2S^2O^3$ N/10 cc.	NaOH N/2 (1) cc.		$Na^2S^2O^3$ N/10 cc. trovati
	20	7,85	8	19,62
	40	15,95	12	89,87
IV^a	KSCN N/10 cc.	NaOH N/10		KSCN N/10 cc. trovati
	10	9,70	10	9,70
	10	9,95	10	9,95
	20	20,10	20	20,10
		NaOH N/2		
	20	3,85	4	19,25
	30	5,95	6	29,75
	40	7,95	8	39,75
V^a	NH^4SCN N/10 cc.			NH^4SCN N/10 cc. trovati
	20	7,90	8	19,75
	30	11,85	12	29,63
	40	16,05	16	40,12

(1) E' stata impiegata la soluzione seminormale per non versare quantità troppo grandi di liquido.

Serie	KSCN $^N/_{10}$ cc.	$Na^2S^2O^2$ $^N/_{10}$ cc:		NaOH $^N/_2$ cc. Impiegati	NaOH $^N/_2$ cc. teorici	NaOH $^N/_{10}$ cc. calcolati per KSCN $^N/_{10}$	NaOH $^N/_{10}$ cc. calcolati per $Na^2S^2O^3$ $^N/_{10}$
VI^a	10	20		9.90	10	10	40
	20	20		11,85	12	20	»
VII^a	NH^4SCN $^N/_{10}$ cc.						
	10	20		11,80	12	20	40
	20	20		15,80	16	40	»
VIII^a	NH^4SCN $^N/_{10}$ cc.	$Na^2S^2O^3$ $^N/_{10}$ cc.	J $^N/_{10}$ cc.				
	10	20	20	15,80	16	20	60
	20	20	»	19,70	20	40	»
IX^a	KSCN $^N/_{10}$ cc.						
	10	20	20	13.70	14	10	60
	20	20	»	15.75	16	20	»

Da questi numeri abbastanza concordanti fra loro si conclude ohe:

1. — Un *politionato* ad *m* atomi di solfo, addizionato di H^2O^2 e NaOH o KOH, genera *m-1* molecole di H^2SO^4 e può quindi essere titolato in base a questo fatto; lo stesso dicasi per il *tiosolfato;*

2. — I *tiocianati* alcalini in analoghe condizioni ossidati si trasformano in H^2SO^4 e HCNO e possono quindi venire ugualmente determinati;

3. — Si dosano agevolmente gli acidi tiocianico e tiosolforico volumetricamente, l'uno in presenza dell'altro, determinandone

l'acidità complessiva generata e detraendone quella spettante al secondo, in base alla quantità di J $^{N}/_{10}$ impiegata.

Reggio nell'Emilia, Labor. Chim. Municip., Novembre 1909.

Sintesi dell'acido isopropil-isoftalico e dell'acido dimetil-ftalid-carbonico.

Nota di G. BARGELLINI.

(Giunta il 3 dicembre 1909).

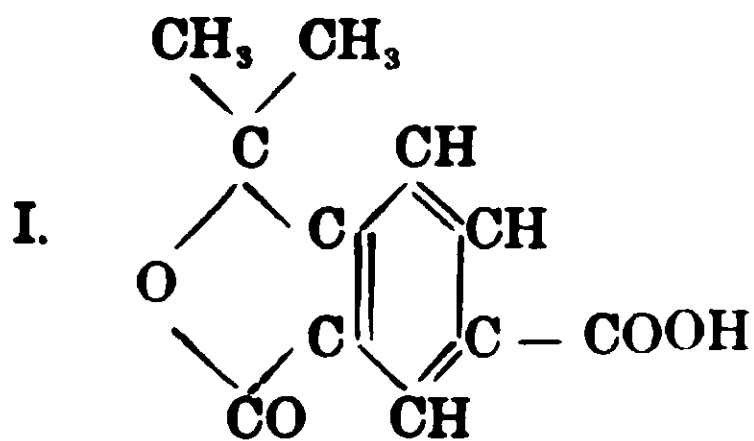
La posizione della catena laterale propionica nella santonina rispetto al CO chetonico, che in questa sostanza è contenuto, fu dedotta dalla costituzione di un acido dimetil-ftalid-carbonico che Cannizzaro e Gucci [1] ottennero ossidando con bicromato di potassio ed acido solforico l'acido deidro-foto-santonico, quell'acido cioè che Villavecchia [2] aveva preparato per la prima volta facendo passare una corrente di acido cloridrico gassoso in una soluzione alcoolica di acido fotosantonico. Questo acido fotosantonico, com'è noto, si ottiene per azione della luce sulla santonina in soluzione acetica o alcalina.

La costituzione di questo acido dimetil-ftalid-carbonico, fusibile a 205-206°, fu dedotta dai seguenti fatti:

È monobasico, di formula $C_{11}H_{10}O_4$ e privo di potere rotatorio. Per riduzione con acido jodidrico e fosforo rosso a 180-190° dà un acido contenente due atomi di idrogeno di più (acido isopropil-isoftalico) il quale, ossidato con permanganato o col miscuglio cromico ridà quantitativamente l'acido $C_{11}H_{10}O_4$ da cui deriva. Riscaldato con idrato sodico o potassico verso 200° si scinde in acetone e acido isoftalico.

Tutti questi fatti condussero Cannizzaro e Gucci ad ammettere che questo composto $C_{11}H_{10}O_4$ fosse un acido dimetil-ftalid-carbonico della formula

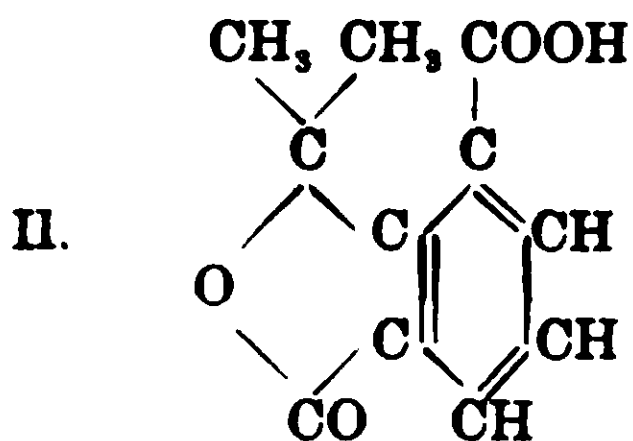
[1] Cannizzaro e Gucci, Gazz. chim. ital., *23*, I; 286.
[2] Villavecchia, Rend. Acc. Lincei, 1885, 722.

```
          CH3 CH3
            \ /
             C      CH
            / \   C/ \\CH
I.         O       C||   |
            \     C\\   /C - COOH
             \ /    \\ /
             CO      CH
```

e si ammise, di conseguenza, che nella santonina la catena laterale propioniea occupasse la posizione β nel nucleo naftalico.

In verità però nella Nota di Cannizzaro e Gucci non fu fissata in maniera così decisa la posizione della catena laterale propioniea nella santonina. Cannizzaro e Gueci scrissero soltanto:

« La formazione dell'acido isoftalico dimostra la distanza rispettiva nella molecola della santonina fra il CO chetonico ed il punto di inserzione della catena propioniea; perciò, se ulteriori ricerche condurranno a determinare la posizione del CO nell'anello metilato o della catena propioniea nell'altro anello, saranno stabilite le posizioni di entrambi questi gruppi nella molecola stessa della santonina ».

Fu soltanto in seguito che si ammise comunemente questa formula, senza pensare che i dati sperimentali concernenti quest'acido $C_{11}H_{10}O_4$ andavano d'accordo non solo con la formola I dell'acido dimetil-ftalid-carbonico. ma anche con l'altra formula possibile II di un isomero per la posizione differente del COOH.

```
          CH3 CH3 COOH
            \ /    |
             C     C
            / \  C/ \\CH
II.        O     ||   |
            \    C\\  /CH
             \ /   \\/
             CO     CH
```

Alla santonina quindi, basandosi sempre sullo stesso ragionamento, si sarebbe potuta attribuire con egual grado di probabilità la formula con la catena laterale propioniea in posizione α nel nucleo naftalico.

Infatti anche l'acido dimetil-ftalid-earbonico della formula II sarebbe capace di dare per riduzione un acido isopropil-isoftalico $C_{11}H_{12}O_4$ e per riscaldamento con potassa o con soda acetone ed acido iaoftalico.

Questa incertezza nella costituzione della santonina non era invero sfuggita all'attenzione dei chimici.

Per citare un esempio, rammenterò che nel trattato di Meyer e Jacobson ([1]) la posizione β della catena laterale propionica si considera come ancora non completamente dimostrata.

Se si pensa ora che la posizione della catena laterale nella santonina fu stabilita *soltanto* basandosi sulla costituzione di questo acido, si vede bene quanto fosse importante mettere in chiaro questo argomento su cui in passato si fondò la dimostrazione della posizione della catena laterale nella santonina.

***

La via migliore per decidere se l'acido dimetil ftalid carbonico ottenuto dalla santonina avesse la formula I o II, mi sembrò la via sintetica.

Io mi partii dall'acido 3 nitrocuminico che si ottiene nitrando l'acido cuminico.

E' nota (e non ha qui bisogno di dimostrazione) la posizione para del COOH rispetto al C_3H_7 nell'acido cuminico. Non si possono quindi avere da esso che due nitroderivati, l'acido 2 nitrocuminico e l'acido 3-nitro-cuminico.

L'acido nitro-cuminico che si forma per azione dell'acido nitrico sull'acido cuminico è precisamente il 3-nitro-cuminico

1) perchè, secondo la regola confermata in un grandissimo numero di casi, quando un gruppo NO_2 entra nella molecola di un composto aromatico, esso va di preferenza in posizione meta al carbossile e in posizione orto o para ai gruppi alchilici in questo già dapprima esistenti. Nel nostro caso per l'influenza simultanea del COOH e del C_3H_7, il gruppo NO_2 deve entrare in posizione 3 cioè in posizione meta al COOH e orto al C_3H_7;

2) perchè è differente dal vero acido 2 nitro-cuminico che fu ottenuto da Widman ([2]) ossidando con CrO_3 ed acido acetico l'acido o-nitro cumenil-acrilico;

3) perchè l'acido ossi-cuminico che da esso si può ottenere passando per l'amino-cuminico e il diazo, è identico a quello che fu

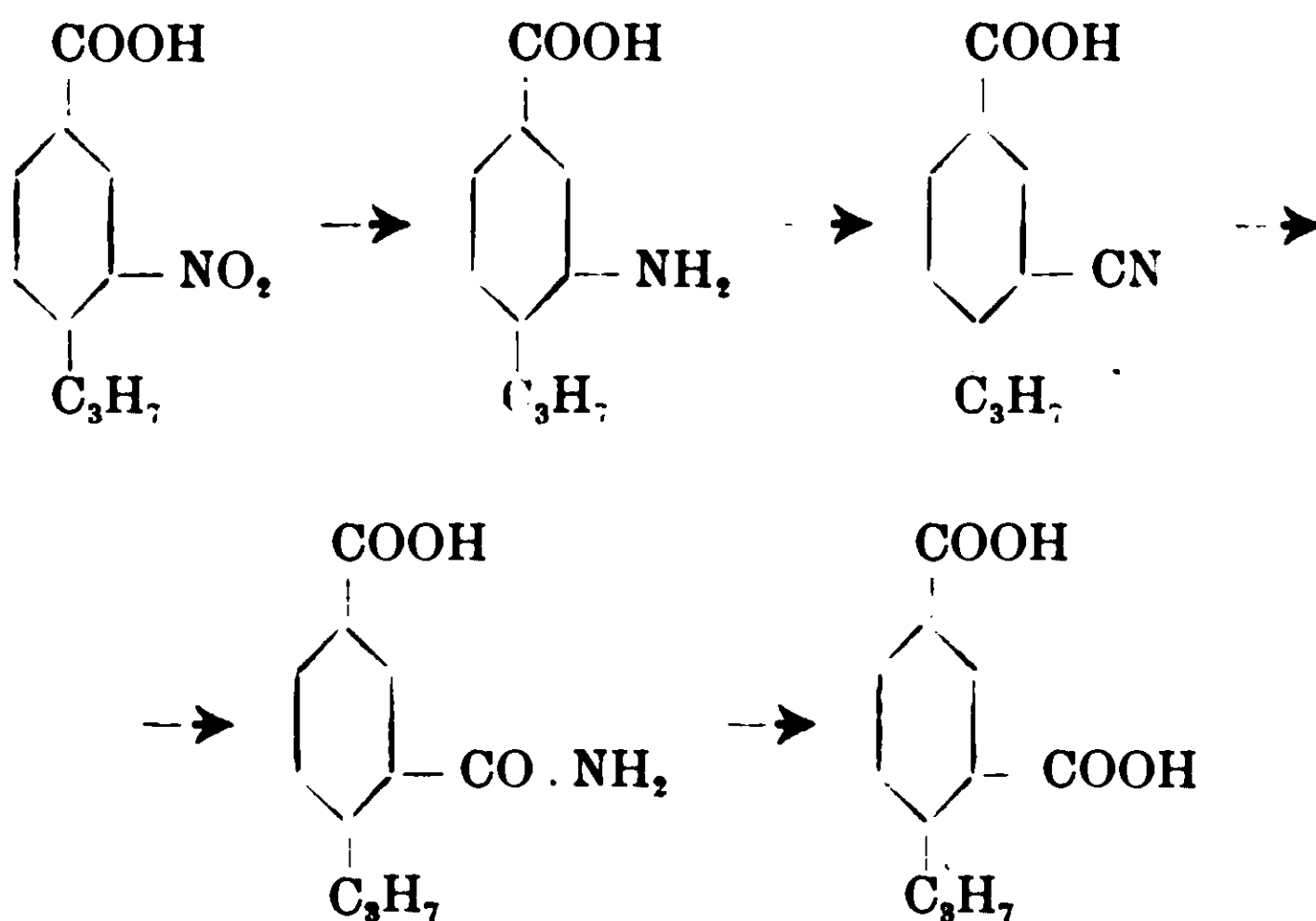
([1]) Meyer e Jacobson, Lehrbuch der org. Ch., (1903) II vol., pag. 451.
([2]) Widman, B., *19*, 269.

ottenuto da Barth [1] per fusione del timolo eon potassa. Il gruppo OH e quindi il gruppo NO_2 deve essere in posizione orto all'isopropile.

Le posizioni relative dei tre gruppi sostituenti nel prodotto da cui mi son partito, sono dunque stabilite in maniera sicura.

Ho ridotto allora questo acido 3-nitro-cuminico ad acido 3-amino-cuminico; in questo poi ho sostituito il gruppo NH_2 con un gruppo CN il quale infine, per saponificazione, venne trasformato in COOH

COOH — NO_2 — C_3H_7 → COOH — NH_2 — C_3H_7 → COOH — CN — C_3H_7 →

→ COOH — CO . NH_2 — C_3H_7 → COOH — COOH — C_3H_7

La saponificazione del gruppo CN è però molto difficile: facendo bollire il nitrile con soluzione acquosa di potassa anche per lungo tempo. la saponificazione si arresta alla monoamide. Con potassa alcoolica si può giungere all'acido bibasico, ma la reazione è lentissima e il prodotto che si ottiene è sempre inquinato da quantità più o meno grandi di amide. Potei ottenere l'acido bicarbossilico puro soltanto mettendo a profitto un procedimento che più volte è stato applicato con successo per trasformare in acidi le amidi difficilmente saponificabili, cioè sciogliendo l'amide nell'acido solforico e trattandola con $NaNO_2$.

La difficile saponificabilità della mia amide è da attribuirsi senza dubbio all'influenza storica che esercita il gruppo isopropilico sul vicino gruppo CN. Una simile influenza sterica è stata

[1] Barth, B., *11*, 1571,

osservata tante volte e da tanti chimici che non può essere messa in dubbio. Senza citare i nomi, il che mi sembra inutile, rammenterò soltanto il fatto che risulta provato, che cioè la presenza di gruppi metilici in posizione orto al CN ritarda o impedisce (quando due CH_3 sono ambedue in posizione orto al CN) la sua saponificazione. Non credo però che si conoscano esempi di tale influenza sterica esercitata da un gruppo isopropilico sul CN che ha in posizione orto.

Con la serie di trasformazioni sopra indicata, sono giunto così dall'acido 3 nitro-cuminico ad un acido isopropil-isoftalico, nel quale dunque (essendo da escludersi l'idea che siano avvenuti cambiamenti di posto dei sostituenti, nella serie di trasformazioni che il medesimo acido 3 nitro cuminico ha subìto) i due carbossili stanno uno in posizione orto e l'altro in posizione para all'isopropile. Questo acido $C_{11}H_{12}O_4$ si fonde a 236° e dà per ossidazione con $KMnO_4$ in soluzione alcalina un altro acido fusibile a 205-206° della formula $C_{11}H_{10}O_4$, il cui etere etilico si fonde a 104 105°.

Questi tre prodotti sono identici all'acido isopropil-isoftalico, all'acido dimetil-ftalid-carbonico e all'etere di quest'ultimo, che furono ottenuti da Cannizzaro e Gucci dalla santonina. Onde non resta dubbio che l'acido dimetil-ftalid-carbonico ottenuto dalla santonina ha la formula che fino ad ora si era scritta e non l'altra che pur si poteva supporre.

Io so bene che l'aver compiuta la sintesi di questi due acidi che erano stati ottenuti come prodotti di decomposizione della santonina, nulla aggiunge e nulla toglie a quanto si sa sulla costituzione della santonina stessa. L'aver compiuta questa sintesi può, *al più*, confermare le posizioni che le catene laterali occupano nell'acido deidro-foto-santonico, ma non tocca per nulla la questione della trasformazione della santonina in acido foto-santonico per azione della luce nè la questione della trasformazione di questo in acido deidro-foto-santonico per azione dell'acido cloridrico.

Questo lavoro, come del resto era mio unico scopo, non fa che togliere un dubbio che pesava sulla costituzione di questi due acidi, ai quali fu data una capitale importanza per scrivere una formula di costituzione per la santonina.

PARTE SPERIMENTALE.

Acido 3-nitro-cuminico — Ho preparato questo acido col metodo che fu applicato da Paternò e Fileti [1], Alexejew [2] e Cahours [3], cioè aggiungendo a poco a poco 1 p. di acido cuminico polverizzato in 4 p. di HNO_3 fumante. A questo scopo io ho usato acido nitrico fumante di densità 1,5.

Gettando il prodotto della reazione nell'acqua, si separa con rendita quasi quantitativa l'acido nitro-cuminico, il quale cristallizzato nel benzolo bollente, si ottiene in crstalli prismatici fusibili a 156-157°.

Una certa quantità del medesimo acido nitro-cuminico fu preparata secondo le indicazioni di Widman [4] ossidando con CrO_3 l'aldeide nitro cuminica che si ottiene nitrando l'aldeide cuminica con HNO_3 e H_2SO_4 [5].

Acido 3-amino-cuminico — L'acido nitro-cuminico fu ridotto ad acido amino-cuminico con solfuro ammonico nella maniera descritta da Paternò e Fileti [6]. Si scioglie l'acido nitro cuminico nell'ammoniaca e nella soluzione scaldata a 60-70° si fa passare per 5-6 ore una corrente di H_2S. Si lascia stare in riposo per circa 12 ore, poi si fa bollire per decomporre il solfuro ammonico e si separa per filtrazione lo zolfo. Dal filtrato, neutralizzando con acido acetico, si deposita l'acido amino-cuminico, che viene poi purificato per cristallizzazione nell'acqua bollente. Per questo acido potei bene osservare le due modificazioni, la labile fusibile a 104° e la stabile fusibile a 129°.

Provai ancora a trasformare l'acido nitro-cuminico in acido amino-cuminico, usando come riducente il solfato ferroso in presenza di ammoniaca. Questo metodo però non mi ha dato buoni

[1] Paternò e Fileti, J, 1875, 747.
Fileti. Gazz. chim. ital., *11*, 15.
[2] Alexejew, Giornale della Società Chimica Russa, *17*, 112.
[3] Cahours, A, *69*, 243.
[4] Widmann, B., *15*, 2548.
[5] Lippmann e Strecker, B., *12*, 76
Widmann, B., *15*, 167.
Fileti, Gazz. chim. ital., *11*, 12.
[6] Paternò e Fileti, Gazz. chim. ital., *5*, 383.

risultati: l'acido amino-cuminico ottenuto era meno puro e in minore quantità.

L'acido amino-cuminico si può diazotare col $NaNO_2$ nel solito modo. Se si fa bollire la soluzione acquosa del diazocomposto, si deposita l'*acido 3-ossi-cuminico* il quale, cristallizzato nell'acqua bollente, si presenta in aghetti bianchi col punto di fusione 141-143° e con tutte le altre proprietà indicate da Cahours [1] e da Lippmann e Lange [2] che l'avevano preparato in altre maniere prima di me.

Acido 3-cian-cuminico — La diazotazione dell'acido amino cuminico fu eseguita sciogliendo dapprima gr. 15 di acido in cc. 10 di HCl e cc. 200 di acqua: a questa soluzione raffreddata con ghiaccio fu aggiunta goccia a goccia ed agitando continuamente una soluzione di gr. 6.5 di nitrito sodico sciolto in cc. 50 di acqua e regolando la velocità di efflusso di questo liquido, posto in un imbuto a rubinetto, in modo che la temperatura del liquido da diazotarsi non salisse oltre 5°.

Contemporaneamente fu preparata una soluzione di gr. 16 di solfato di rame in cc. 150 di acqua: a questa soluzione riscaldata a circa 90° in una capsula sopra un bagno ad acqua furono aggiunti poco a poco a poco gr. 27 di KCN polverizzato. Dapprima si forma un precipitato di cianuro ramoso (mentre si svolge cianogeno) il quale poi con un eccesso di KCN si discioglie completamente.

A questa soluzione così preparata di cianuro doppio di rame e potassio, riscaldata a circa 90°, fu aggiunta poco a poco ed agitando, la soluzione del diazocomposto preparata come sopra ho descritto. Si sviluppa molto azoto e si ottiene un liquido bruno quasi nero, dal quale poi, dopo raffreddamento, per aggiunta di HCl. si ha un precipitato rosso bruno che si raccoglie su filtro e si lava con acqua. Questa sostanza che è, con probabilità, acido cian cuminico impuro, non la potei in alcun modo purificare per cristallizzazione dai solventi. Provai a riscaldarla a circa 200° in una storta in corrente di CO_2, ma ottenni soltanto *piccola* quantità di un olio giallognolo.

(1) Cahours, A., *109*; 20.
(2) Lippmann e Lange, B., *13*, 1663.

Sospendendo la sostanza nell'acqua bollente e facendo passare una forte corrente di vapor d'acqua potei ottenere circa un grammo di una sostanza solida volatile (ma difficilmente) con il vapore: sciolta in acetone si deposita per aggiunta di acqua in aghetti bianchi fusibili a 100-101°. Questa sostanza però. bruciata con CuO, non dette affatto N, ciò che fa escludere che essa sia il nitrile.

Mono-amide dell'acido isopropil-isoftalico — Visti inutili i tentativi fatti per ottenere allo stato puro il nitrile, sciolsi il prodotto greggio della reazione in una soluzione acquosa di idrato sodico e feci bollire per alcune ore. Non si sviluppa la minima traccia di NH_3. Per aggiunta di HCl alla soluzione si deposita una sostanza rosso-scura che fu filtrata e poi fatta cristallizzare (con aggiunta di carbone animale) da molta acqua bollente nella quale si scioglie un poco a caldo e si deposita quasi tutta per raffreddamento. Il prodotto così ottenuto è sempre un po' rossastro: facendolo cristallizzare una volta o due nell'alcool con aggiunta di carbone animale, si giunge ad averlo bianco ben cristallizzato in aghetti fusibili a 265°. E' poco solubile in benzolo e in $CHCl_3$ più facilmente in etere acetico. Seccato a 100°, dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2650 di sostanza dettero gr. 0.6196 di CO_2 e gr. 0,1550 di H_2O.

Gr. 0,2582 di sostanza dettero cc. 15 di N misurati a 751 mm. e 10°. Donde per cento:

Trovato: C 63,76; H 6,50; N 6,84.

Calcolato per $C_{11}H_{13}O_3N$: C 63.76: H 6,28; N 6.76.

La sostanza si discioglie nel carbonato sodico e riprecipita inalterata per aggiunta di un acido. Facendola bollire a lungo con potassa alcoolica perde l'azoto amidico sotto forma di NH_3: la saponificazione però è troppo lenta. Molto più comodamente si elimina l'azoto per mezzo dell'acido nitroso.

Acido isopropil-isoftalico — Gr. 3 di amide si sciolgono in circa 20 cc. di H_2SO_4 concentrato. Alla soluzione raffreddata si aggiunge poco a poco una soluzione acquosa concentrata di gr. 0,7 di $NaNO_2$ versandola attraverso un tubo affilato che pesca nel fondo del recipiente che contiene la soluzione solforica. Si ha subito un vivo svolgimento di N e si deposita una sostanza bianca. Il prodotto della reazione si versa infine in circa 200 cc. di acqua

e si riscalda fino all'ebollizione. Per raffreddamento si deposita una polvere cristallina bianca il cui punto di fusione, però, anche dopo molte cristallizzazioni nell'acqua bollente non sale oltre i 222-223°. Ciò avviene perchè la sostanza ottenuta contiene ancora un po' di monoamide dell'acido isopropil-isoftalico in quantità tanto piccole da non influire sensibilmente sui dati analitici. Per allontanare queste piccole quantità di sostanza estranea che fanno abbassare il punto di fusione dell'acido isopropil-isoftalico. occorre ripetere ancora una volta o due il trattamento con acido nitroso, come sopra ho descritto. Soltanto così si riesce ad ottenere un prodotto bianco, che cristallizzato nell'acqua bollente presenta il punto di fusione costante 236°. La sostanza seccata a 100° dette all'analisi i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2652 di sostanza fusibile a 222-223°, dettero gr. 0,6185 di CO_2 e gr. 0,1442 di H_2O.

II. Gr. 0,2466 di sostanza fusibile a 236° dettero gr. 0,5727 di CO_2 e gr. 0,1287 di H_2O. Donde per cento:

Trovato: I. C 63.60; H 6.03
II. C 63.37; H 5.79

Calcolato per $C_{11}H_{12}O_4$: C 63.46; H 5.76

Quest'acido, invece che dalla monoamide pura, si può preparare anche direttamente dall'acido cian-cuminico greggio come si ottiene dalla diazotazione. Occorre perciò scioglierlo in potassa alcoolica e farlo bollire a ricadere per molti giorni. Ancora dopo 10 giorni continua a svolgersi ammoniaca. Si fa distillare l'alcool, si riprende con acqua, si aggiunge acido solforico diluito e il precipitato ottenuto (che è una mescolanza di acido isopropil-isoftalico e di mono-amide) si scioglie in acido solforico e si tratta con $NaNO_2$ più volte, finchè non ha raggiunto il punto di fusione 236°.

L'acido isopropil-isoftalico così ottenuto sinteticamente si discioglie facilmente nell'alcool e nell'acqua bollente dalla quale si deposita per raffreddamento. Si scioglie nel carbonato sodico ed è, nell'insieme dei suoi caratteri, identico all'acido isopropil-isoftalico ohe fu ottenuto dalla santonina.

Acido dimetil-ftalid-carbonico — Aggiungendo una soluzione di $KMnO_4$ alla soluzione di acido isopropil-isoftalico nell'idrato sodico diluito, la ossidazione procede lentissima, tanto che solamente dopo alcune ore di riscaldamento a b. m. si ha decolorazione com-

pieta (se il $KMnO_4$ era stato aggiunto in quantità calcolata per un atomo di ossigeno). Si filtra e il liquido filtrato unito alle acque di lavaggio si acidifica con acido solforico. Si ha così un precipitato cristallino bianco: dalle acque madri, per estrazione coll'etere, si ricava nuova quantità di sostanza. Sciogliendo il prodotto nell'acqua bollente, si deposita per raffreddamento in aghi appiattiti lunghi talvolta qualche centimetro fusibili a 205-206°. Seccato a 100° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,3037 di sostanza dettero gr. 0,716 di CO_2 e gr. 0,1356 di H_2O. Donde per cento:

Trovato: C 64,29; H 4,96.

Calcolato per $C_{11}H_{10}O_4$: C 64,07; H 4,85.

E' facilmente solubile in alcool, poco solubile nel benzolo anche bollente, un poco di più nel xilolo bollente. E' pochissimo solubile nel cloroformio.

Quest'acido dimetil-ftalid-carbonico ottenuto per ossidazione dell'acido isopropil-isoftalico sintetico, è identico dunque in tutti i suoi caratteri all'acido ottenuto dalla santonina.

Etere etilico — L'acido dimetil-ftalid-carbonico fu eterificato facendo passare nella sua soluzione alcoolica raffreddata una corrente di HCl gassoso secco fino a rifiuto, distillando nel vuoto la maggior parte dell'alcool eccedente, e riprendendo il residuo con acqua e carbonato sodico. Resta indisciolta una sostanza bianca cristallina che si scioglie facilmente nell'alcool bollente, nell'acetone, discretamente nel benzolo caldo, poco nell'acqua anche alla ebollizione. Fatta cristallizzare nell'alcool diluito con egual volume di acqua, si ha in aghetti bianchi fusibili a 105-106°, esattamente come l'etere etilico dell'acido dimetil-ftalid-carbonico che fu ottenuto dalla santonina.

Mi è sembrato superfluo fare altre esperienze ancora, per constatare l'identità dei prodotti da me ottenuti sinteticamente (e in maniera da esser sicuri della loro costituzione) cogli acidi $C_{11}H_{10}O_4$ e $C_{11}H_{12}O_4$ che furono ottenuti dalla santonina. D'altra parte (come fra breve sarà pubblicato) ho potuto preparare col Dott. Gino Forlì-Forti, seguendo altra via, il medesimo acido dimetil-ftalid-carbonico che è perfettamente identico a quello ottenuto dall'acido cuminico a quello ottenuto dalla santonina.

Roma, Istituto chimico della R. Università.

L'isomorfismo dei solfati, seleniati e tellurati.

Nota di GIOVANNI PELLINI.

(Giunta il 22 novembre 1910).

In una ricerca sull'isomorfismo del selenio e del tellurio da me eseguita fino dal 1906 ([1]) ho osservato che se due soluzioni, una di tellurato acido di rubidio, l'altra di seleniato acido di rubidio, vengono mescolate per modo che vi sia un forte eccesso di seleniato, si ottengono per evaporazione dei bellissimi cristalli monoclini i quali dimostrano all'analisi di contenere tanto tellurio che selenio. Sono dei cristalli di miscela per quanto la variabilità dei rapporti non venne trovata, in quelle prime esperienze, molto forte. E poichè il tellurato acido di rubidio $RbHTeO_4 + 1/2\ H_2O$ perde facilmente di peso per eliminazione di acqua, quando venga riscaldato a 120°, mentre che il seleniato $RbHSeO_4$ è anidro e non perde di peso a 120°, si deve ritenere che i cristalli misti da me ottenuti appartengono al tipo del seleniato, perchè a 120° non perdono di peso.

Il motivo che mi aveva spinto a tale studio era quello di riscontrare se i seleniati ed i tellurati potessero dare miscela isomorfa tra loro, fatto che fino ad allora era stato negato. Le ricerche che oggi rendo note hanno lo scopo di definire meglio i risultati sopra esposti, ciò che mi è stato possibile mediante la determinazione della solubilità dei cristalli ottenuti a 25° dalle miscele del tellurato e seleniato.

Seleniati e tellurati. — Nella Nota accennata ho fatto osservare come la preparazione del tellurato acido di rubidio, che si fa mescolando le soluzioni acquose di acido tellurico con la quantità teorica di carbonato o di idrato di rubidio, non dia luogo alla deposizione di un prodotto unico ben definito; ma se si analizzano i diversi prodotti che si ottengono, la loro composizione varia tra la formola del tellurato acido $RbHTeO_4 + 1/2\ H_2O$ e quella del pirotellurato $Rb_2Te_2O_7$. Le soluzioni reagiscono alcaline. Per mescolare perciò in rapporti variabili il seleniato al tellurato io partivo da soluzioni miste di acido tellurico e selenico e poi aggiun-

([1]) Gazz. chim. ital., XXXVI, *b*, 465 (1906).

gevo uua soluzione di idrato di rubidio (o carbonato) per modo da formare esattamente i seleniati e tellurati. Le soluzioni vennero evaporate a lieve calore fino alla deposizione di una piccola quantità di cristalli e poscia agitate in termostato alla temperatura costante di 25° per circa venti giorni in modo da stabilire un perfetto equilibrio fra la soluzione ed i cristalli di fondo. Dopo di che venne prelevato per ogni soluzione un volume noto, ed i cristalli vennero separati dalla soluzione e lavati rapidamente tre o quattro volte con poca acqua per togliergli la soluzione madre. Tanto nei cristalli che nelle soluzioni venne determinato coi metodi noti il tellurio ed il selenio, e dalle loro quantità si risalì a quella del tellurato e seleniato presenti. Se le soluzioni contengono il seleniato in quantità maggiore di una molecola per una di tellurato, reagiscono acide e si depositano dei cristalli ben definiti, lucenti, tutti dello stesso sistema cristallino (monoclini); scaldati a 120° in stufa ad aria non perdono di peso, dimostrando così di appartenere al tipo del seleniato: se le soluzioni sono più povere in seleniato reagiscono alcaline e il primo deposito che si ottiene è costituito da una polvere cristallina, opaca, che perde di peso a 120° e che all'analisi dimostra di non contenere selenio; è dunque costituita da solo tellurato.

I dati riportati in questa tabella si riferiscono alle soluzioni depositanti cristalli misti alla temperatura di 25°.

Numero delle esperienze	1000 ccm. di soluzione contengono				Molecole $^0/_0$ di seleniato nella soluzione	Molecole $^0/_0$ di seleniato nei cristalli di fondo x
	grammi		milligrammi molecole			
	$RbHSeO_4$	$RbHTeO_4$	$RbHSeO_4$ C_1	$RbHTeO_4$ C_2	$y = \frac{C_1}{C_1 + C_2}$	
1	76,46	39,505	332,87	142,05	70,09	51,55
2	95.82	35,300	417,15	126,93	76,67	52,22
3	171,70	22,98	747,5	82,623	90,05	53,95
4	462.80	5,00	2014,8	17.98	99,12	56.33
5	859,30	3,40	3741.0	12,225	99.67	67.46

Solfati e tellurati. — Nessun dato esiste finora nella letteratura scientifica riguardo alla possibilità di isomorfismo tra solfati e tellurati. Tutte le ricerche eseguite sono rimaste infruttuose [1]. Poichè le prove eseguite col seleniato acido di rubidio hanno dato buoni risultati io ho tentato anche di eseguire delle ricerche col solfato acido di rubidio. con esito positivo, perchè dalle soluzioni di solfato e tellurato si depositano dei cristalli i quali contengono zolfo e tellurio ed appartengono al tipo $MHRO_4$.

Le esperienze vennero eseguite nell'identico modo di quelle sopra riferite. L'analisi venne eseguita riducendo con acido cloridrico il tellurato a tellurito. poi precipitando il tellurio col cloridrato d'idrazina, e determinando l'acido solforico nel liquido filtrato mediante cloruro di bario. Anche qui si osserva il fatto che le soluzioni miste le quali contengono meno di una molecola di solfato per una di tellurato depositano esclusivamente il tellurato. mentre quelle più ricche in solfato danno un deposito di bellissimi cristalli appartenenti tutti alla stessa forma cristallina e che riscaldati a 120° non perdono di peso. Il fatto è posto in evidenza dalla prima esperienza della tabella qui riportata. I cristalli deposti sono una miscela evidente di tellurato acido di rubidio e di altri cristalli contenenti tellurato e solfato; la soluzione da cui si depositarono contiene 51.41 mol. % di solfato.

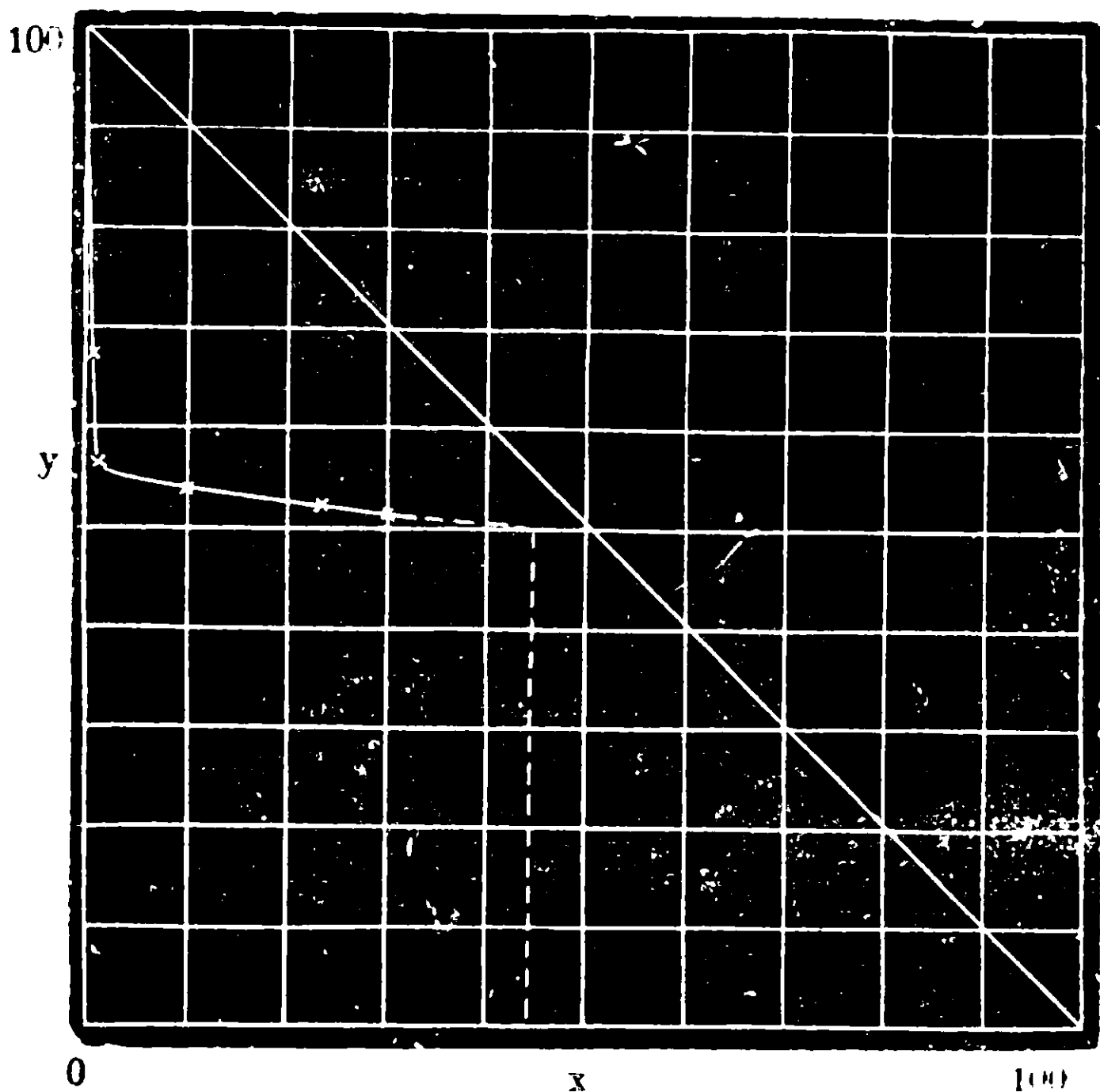



Fig. 1.

(1) Vedi le mie Note nella Gazz. chim. ital. XXXVII, 457, 465

Numero delle esperienze	1000 ccm. di soluzione contengono				Molecole $^0/_0$ di solfato nella soluzione $y = \frac{C_1}{C_1 + C_2}$	Molecole $^0/_0$ di solfato nei cristalli di fondo x
	grammi		milligrammi molecole			
	$RbHSO_4$	$RbHTeO_4$	$RbHSO_4$ C_1	$RbHTeO_4$ C_2		
1	26.675	38,403	146.1	138,1	51,41	47.91
2	32,117	31.58	175.92	113,55	60.77	50,33
3	42,917	26,764	235.07	96.24	70.95	50,74
4	59,074	20,182	323,57	72,57	81,68	50,99
5	498,25	0,02887	2729,1	0.1063	99.99	52,52

I risultati che si possono dedurre da queste esperienze sono:

1°. Il seleniato ed il tellurato acido di rubidio formano indubbiamente cristalli misti appartenenti al tipo del seleniato. La miscibilità allo stato solido, riscontrata sperimentalmente, varia da 51.55 a 67.46 molecole per 100 di miscela. Con soluzioni più ricche in seleniato di quella riferita al n. 5 si potranno ottenere cristalli a concentrazione maggiore di seleniato fino ad arrivare al seleniato puro. D'altra parte esiste un limite alla concentrazione in tellurato dei cristalli misti, perchè tutte le soluzioni contenenti all'incirca una quantità di tellurato maggiore di 50 molecole per cento, non depositano cristalli misti, ma sì bene il puro tellurato. L'isoterma di solubilità ha dunque la forma corrispondente al tipo 5° di Bakuis Roozeboom ([1]); soltanto che è possibile un solo ramo di curva, quello corrispondente ai cristalli del tipo del seleniato: l'altro, quello corrispondente ai cristalli del tipo tellurato coincide praticamente con l'asse delle y.

Non sono note finora misure cristallografiche sul seleniato acido di rubidio e sul tellurato per poter fare il confronto coi cristalli di miscela: nè ritengo sia facile poterle compiere perchè i sali puri hanno cristalli non molto netti. L'isoterma di solubilità ha tutte le caratteristiche dei sali isodimorfi. La prova chimica

([1]) Zeit. phys. Chemie, *8*, 526 (1891).

dell'isomorfismo dei seleniati e tellurati si può dunque ritenere come stabilita. Certo che la prova cristallografica avrebbe in questo caso una grande importanza.

2°. Più difficile risulta la interpretazione dei dati riferintesi alla prove di miscibilità dei solfati e tellurati. Se non esistessero i dati della esperienza n. 5 io riterrei senz'altro che si ottenga un sale doppio $RbHTeO_4 + RbHSO_4$, perchè la miscibilità allo stato solido potrebbe ritenersi costante, potendosi attribuire la piccola variabilità dei rapporti ad errori analitici. L'esperienza n. 5 però denota una tendenza alla formazione di cristalli misti, benchè si possa osservare che per raggiungere tale risultato occorra impiegare una soluzione contenente una quantità grandissima di solfato in confronto al tellurato: così pure una piccola prova di formazione di cristalli misti risiede nel fatto che crescendo progressivamente il contenuto in solfato nella soluzione, cresce lievemente, ma regolarmente, anche la percentuale nei cristalli: un errore analitico avrebbe probabilmente dato luogo a delle oscillazioni nei risultati.

Faccio inoltre osservare come la tendenza a dare miscela isomorfa diminuisca nelle serie omologhe del sistema periodico con l'aumentare delle differenze nei pesi atomici della serie considerata, come sarebbe appunto qui il caso degli elementi S, Se, Te.

Non esistono misure cristallografiche sul solfato acido di rubidio, quindi anche in questo caso manca la prova cristallografica. Nemmeno la prova chimica si può ritenere sufficientemente raggiunta: tuttavia è già notevole il fatto finora mai constatato della possibilità che solfato acido e tellurato acido di rubidio possano depositarsi in cristalli unici da soluzioni di miscela.

Padova, Istituto chimico della R. Università, settembre 1909.

Le combinazioni del selenio e del tellurio col mercurio.

Nota di GIOVANNI PELLINI.

(Giunta il 22 novembre 1909).

Sulla natura delle combinazioni del selenio e del tellurio col mercurio non si hanno che delle notizie incomplete e di data non recente. Vengono descritti nei trattati di chimica un seleniuro HgSe ed un tellururo HgTe i quali si riscontrano anche in natura e costituiscono i minerali Tiemannite (HgSe) e Coloradoite (HgTe) (1). Inoltre le proprietà del seleniuro e ancor più del tellururo assomigliano in qualche punto alle amalgame. poichè tanto il selenio che il tellurio triturati in mortaio con del mercurio vi si combinano, dando luogo ad una massa lucente scorrevole che ha l'aspetto delle amalgame: ciò è reso verosimile anche dalle proprietà debolmente elettropositive del tellurio e del selenio (2).

Mi è parso perciò non del tutto inutile l'indagare nuovamente la natura di queste combinazioni. applicandovi anche i metodi dell'analisi termica che hanno servito a chiarire, oltre che ad altri metodi. la vera costituzione delle amalgame.

Seleniuro di mercurio HgSe

(Con la collaborazione di R. Sacerdoti).

Berzelius (3) l'ottenne per riscaldamento dei due elementi: se il mercurio è in eccesso distilla per il primo. e rimane una massa bianca come lo stagno e coerente, che poi distilla a temperatura un po' superiore: se il selenio è in eccesso distilla per il primo e rimane una massa grigio cristallina chiamata seleniuro di mercurio al massimo.

Anche a Ulsmann (4) l'ottiene per riscaldamento diretto dei due elementi nei rapporti atomici Hg:Se, oppure 2 Hg:Se. In quest'ultimo caso distilla prima il mercurio: in entrambi i casi sublima ad alta temperatura una massa cristallina splendente.

(1) Groth, *Chemische Krystallographie*, Erster Teil, pag. 152.
(2) Abegg, Handbuch der anorg. Chemie, Band II, **2**, pag. 633.
(3) Moissan *Traité de Chimie minérale.* Vol. V, pag. 324.
(4) Liebig's Annalen, *116*, 122 (1860).

In seguito Margottet [1] studia i prodotti che hanno natura di amalgama. Questa si ottiene triturando con mercurio il selenio vetroso. La combinazione è lenta e la massa pastosa di colore bianco stagno diventa a poco a poco nera pulverulenta, ciò che succede rapidamente a 400°: il prodotto possiede allora la composizione HgSe ($d = 8,165$). Invece il selenio rosso ottenuto per precipitazione dopo esser stato portato rapidamente a 100° non si combina col mercurio a temperatura ordinaria, ciò che succede per riscaldamento a 440° per 24 ore. Il seleniuro così ottenuto e sublimato in tubo chiuso nel vuoto a 460° forma cristalli grigio-ferro, monometrici ($d = 8,21$).

Infine il Little [2] afferma di aver ottenuto, ripetendo le esperienze di Berzelius, un sublimato di cristalli aventi la composizione Hg_2Se ($d = 8,877$). Tale seleniuro mercuroso è però negato dagli altri sperimentatori ed anche da noi.

Le esperienze da noi eseguite confermano l'esistenza del seleniuro di mercurio HgSe: però molte delle osservazioni dei citati autori devono essere corrette, perchè per la maggior parte dei casi essi dovevano trovarsi in presenza di seleniuro con eccesso di selenio.

La combinazione diretta dei due elementi per opera del calore avviene lentamente. Se al mercurio contenuto in una provetta di vetro poco fusibile si aggiunge del selenio vetroso o cristallino finamente polverizzato e poi si riscalda, il selenio fonde ed a temperatura più alta avviene le combinazione: però quando si arriva a circa 400°, tutti i miscugli in proporzione maggiore di 33 atomi su 100 di miscela, distillano mercurio: se si riscalda ora con rapidità la massa residua, costituita dal composto con selenio in eccesso, fino a 600°-650°, essa sublima integralmente depositandosi sulle pareti fredde del tubo in bei cristalli di color nero violaceo. Queste esperienze provano che alla pressione ordinaria la combinazione avviene solo in presenza di un eccesso di selenio, la cui separazione dal composto è difficile: necessita ricorrere ad una distillazione lenta e frazionata a temperature successivamente crescenti: in ultimo si ottiene un prodotto cristallino corrispondente esattamente alla formola HgSe.

(1) Moissan, l. cit., Ann. Sc. Éc. Norm. (2)-8-279 (1879).
(2) Liebig's Annalen, *112*, 214 (1859).

Una miscela precedentemente fusa (atomi % di selenio = 68) venne sottoposta a distillazione in una provetta dapprima a 400°, poi a 450° - 500° - 600° - 700° separando mano mano i prodotti di distillazione. Prima di 600° la parte distillata è piccola e costituita in gran parte di selenio: a 600° distilla la maggior parte della massa e rimane sul fondo un residuo nero cristallino. Il prodotto raccolto a 600° dimostrò di contenere il 44.36 % in peso di mercurio [1]. Il residuo cristallino portato in seguito a 700° sublimò completamente. L'analisi diede:

Calcolato per Hg Se: Hg 71,63; trovato: Hg 70,65.

Un altro miscuglio all' incirca nelle proporzioni uguali al precedente, preparato per fusione e sottoposto allo stesso trattamento diede, per la parte sublimata sopra 600° il seguente risultato analitico:

Calcolato per HgSe: Hg 71.63; trovato: Hg 71.44.

La combinazione completa quando i due elementi sono mescolati nel rapporto atomico 1 : 1 avviene solo in tubo chiuso e ad elevata temperatura. Se il tubo chiuso viene riscaldato solo dal lato ove si trova la miscela a 400°-500°, anche dopo parecchio tempo rimane del mercurio libero: occorre immergerlo completamente in un bagno ad aria o a sabbia e mantenerlo a 550°-600 per diverso tempo: in tal modo per la pressione del mercurio che tende a sfuggire alla reazione, questa si opera in modo completo. La massa così ottenuta ha aspetto cristallino e non vi è nessnna traccia di mercurio libero. Ridotta in polvere e scaldata in tubo aperto sublima tutta sopra 600° senza scomposizione.

Calcolato per HgSe: Hg 71,63; trovato: Hg 71.54.

Auche nel vuoto sublima facilmente senza decomposizione.

Calcolato per HgSe: Hg 71,63; trovato: Hg 71.84.

E' noto che triturando in mortaio del selenio con molto mercurio si ottengono delle masse pastose aventi l'aspetto delle amalgame. A differenza di quanto afferma il Margottet, tanto il selenio

[1] Le analisi vennero eseguite col metodo elettrolitico di Schmit (A. Classen, Quant. Analyse durch Elektrolyse, V. ediz, 1908. pag. 259). Si scioglie la sostanza in acqua regia, poi si neutralizza con potassa caustica e si aggiunge 3-5 gr. di cianuro potassico: si diluisce con acqua nella capsula di Classen e si elettrolizza con una densità di corrente ND_{100} = 0,03 Ampère. metodo fornisce risultati un po' superiori al vero.

vetroso quanto quello cristallino si amalgamano: però occorre triturare parecchio tempo prima di ottenere una pasta omogenea di color grigio-piombo. Per conoscere la natura di questa amalgama vennero istituiti diversi saggi analitici.

I. prova — L'amalgama appena preparata venne filtrata a pressione ridotta attraverso pelle di camoscio. La polvere nera rimasta sulla pelle e che a forte ingrandimento non dimostra contenere mercurio libero, diede all'analisi

Calcolato per HgSe: 71.63 %: trovato: Hg 55,81 %.

II. prova. — Amalgama trattata come la precedente, ma dopo prolungata triturazione. Hg trovato = 70.69 %.

III. prova. — Amalgama filtrata attraverso pelle di camoscio e poi sfregata leggermente su lamina di rame. Hg trovato = 69.13 %.

IV. prova — Come la III; Hg trovato = 65.51 %.

Quando le amalgame vengono lasciate a sè per diverso tempo esse separano una polvere nera e ciò si ottiene più facilmente per moderato riscaldamento. Triturando di nuovo si ottiene la stessa massa pastosa primitiva. Sulla natura di queste amalgame, quindi si può dire che il selenio si combina col mercurio formando il seleniuro: tuttavia la combinazione è lenta ed incompleta come dimostrano le analisi: per triturazione si forma così una massa pastosa apparentemente omogenea che poi per riposo o per filtrazione o per riscaldamento separa facilmente il mercurio in eccesso: essa perciò risulta costituita da un miscuglio meccanico di mercurio e composto.

Vennero eseguite infine con le miscele ricche in selenio delle ricerche mediante l'analisi termica. Non è stato possibile peró costruire un diagramma di fusione del sistema HgSe, in causa del comportamento del selenio alla fusione. Tuttavia si è dedotto qualche dato interessante.

I. Curve di congelamento. — Se si sottopongono le miscele dei due elementi nelle proporzioni di 98, 95, 90, 80, 70 atomi per cento di selenio alla fusione fino a 500-550° si ottiene una massa costituita da una parte liquida ed una parte che non si scioglie. Non è possibile riscaldare a temperatura più elevata, perchè come già si disse, distillerebbe tutto il prodotto. Per raffreddamento si ottiene quasi sempre un solo arresto termometrico, variante nelle

diverse prove fra 132° e 139°. Benchè nella durata degli arresti non vi sia regolarità, pure le miscele più ricche in selenio presentano un arresto di durata più lunga che le altre. Fino alle dette temperature la massa non è solida, ma fortemente vischiosa: dopo la massa è solida ed ha l'aspetto cristallino caratteristico del selenio metallico.

II. — Le curve di fusione delle stesse miscele presentano un arresto termometrico compreso fra 216° e 218°. Il selenio puro fonde a 220°. Si può dunque concludere che il seleniuro HgSe si scioglie pochissimo nel selenio anche a temperatura elevata. L'arresto termometrico delle curve di fusione corrisponde all'eutectico Se + HgSe. L'arresto termometrico delle curve di congelamento é dovuto alla rapida trasformazione del selenio soprafuso nella forma stabile del selenio grigio metallico [1].

Tellururo di mercurio HgTe

(Con la collaborazione di C. Aureggi).

Le notizie che si hanno sul tellururo di mercurio sono ancor meno precise di quelle sul seleniuro.

Klaproth e Berzelius affermano che il tellurio ed il mercurio formano una amalgama bianco-stagno.

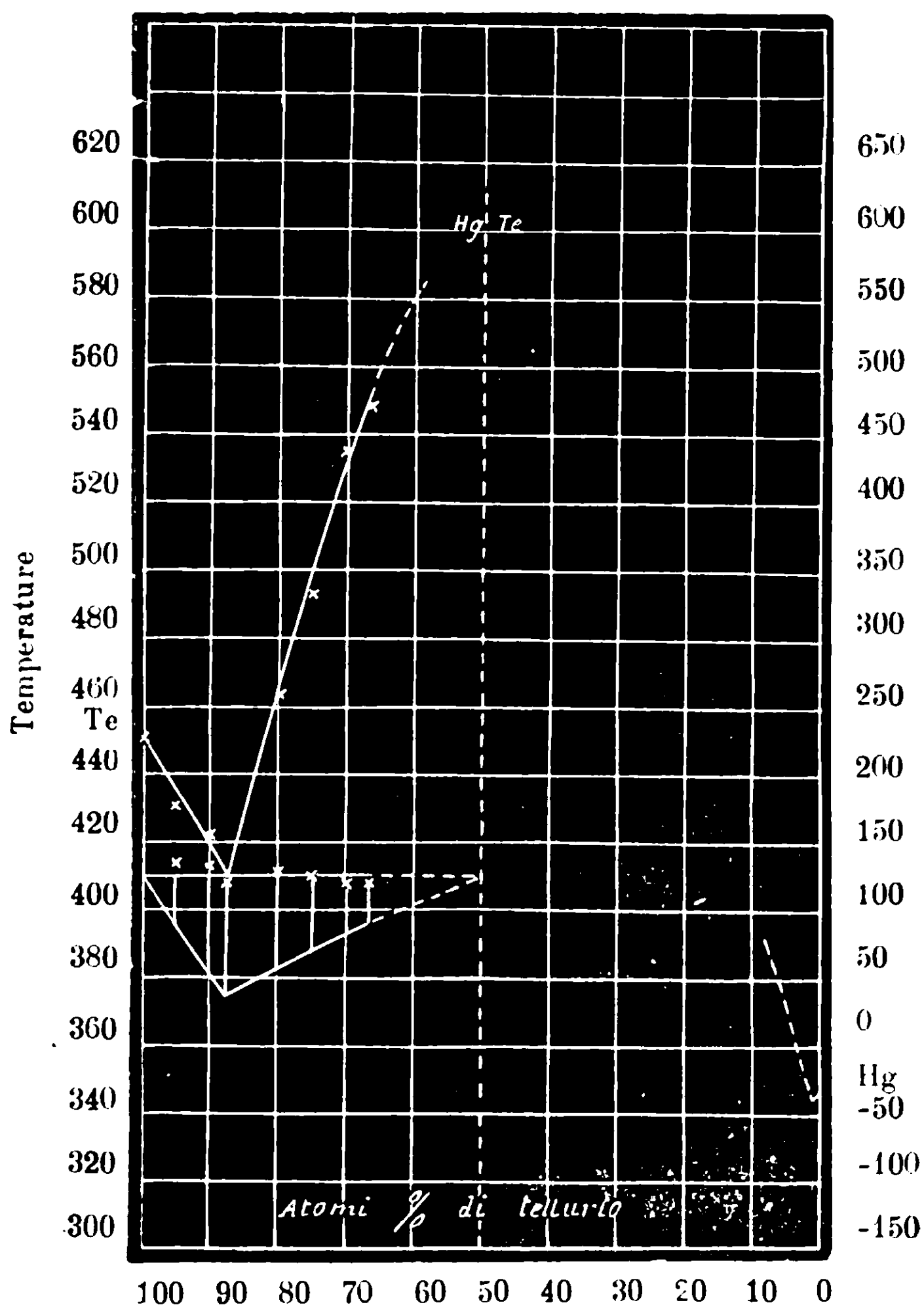
Soltanto il Margottet [2] ha eseguito qualche ricerca più estesa; ma i suoi dati sono poco chiari e meritano poca fiducia. Egli afferma che il tellurio si combina al mercurio, ma che per riscaldamento del composto in un gas inerte alla pressione ordinaria o nel vuoto, il mercurio si separa completamente per distillazione. Prepara il composto scaldando il tellurio in un tubo contenuto in un forno a riverbero e attraversato da una corrente di vapori mercuriali e idrogeno: nella combinazione si sviluppa calore ed avvengono delle piccole esplosioni: ottiene così una polvere amorfa impregnata di mercurio libero che elimina per ulteriore riscaldamento a 360° in una corrente di gas inerte o nel vuoto sebbene già a tale temperatura il composto si decomponga in parte.

La natura spiccatamente metallica del tellurio ci ha permesso di

(1) R. Marc, Die physikalisch-chemichen Eigenschaften des metallischen Selens.

(2) Moissan, Traité de Chimie minérale, Vol. V, pag. 328.

applicare con buoni risultati i metodi dell'analisi termica. Le miscele di mercurio e tellurio in polvere reagiscono per riscaldamento con facilità sviluppando una notevole quantità di calore. Sottoposte alla fusione si trasformano in una massa completamente fusa purchè il tellurio sia in eccesso sul mercurio e precisamente fino ad un contenuto minimo di circa 66 atomi per 100 di miscela. Le miscele meno ricche in tellurio a temperatura elevata si decompongono con messa in libertà di mercurio. le cui goccioline di condensazione cadendo nella massa fusa producono quelle esplosioni osservate dai Margottet. Non è stato possibile perciò costruire un diagramma completo di equilibrio del sistema Te-Hg.

Le ricerche vennero eseguite mediante una pila Pt-PtRd ed un galvanometro di Siemens e Halske.

Atomi di Te per 100 di miscela	Temperatura superiore iniziale di cristallizzazione	Temperature eutectiche	Durate eutectiche in secondi
100	451°	—	—
95	431	414°	141
90	422	413	218
87,8	—	406,5	346
80	464	411	262
75	493	410	199
70	535	408	152
66,6	548	408	143
60	?	413	?

Tutti i miscugli studiati presentano nelle curve di solidificazione un rallentamento termometrico ed un arresto eutectico a 410°. Dalla forma del diagramma rappresentante i tempi di durata eutectica si deduce l'esistenza di un tellururo di mercurio HgTe che però alla pressione ordinaria fonde con decomposizione, ed il limite più alto di stabilità corrisponde a 550° circa. L'eutetico Te + HgTe corrisponde ad una concentrazione di 87 atomi % di Te ed ha un aspetto cristallino assai netto. Il tellurio si scioglie assai poco nel mercurio, come lo comprova il piccolissimo ed incerto abbassamento del punto di fusione del mercurio corrispondente all'eutectico HgTe + Hg.

Alla temperatura ordinaria il tellurio triturato in mortaio con del mercurio si combina assai più facilmente del selenio ed in modo completo, dando luogo ad una massa pastosa di color bianco grigiastro, ma con aspetto più metallico di quella del selenio. Per filtrazione, per lungo riposo o meglio per moderato riscaldamento si isola in polvere grigio-scura il composto HgTe. Anche un miscuglio nei rapporti atomici 1 : 1. forma per triturazione una pasta dura avente l'aspetto noto delle amalgame liquide. Però dopo un riposo di molte ore si trasforma in una polvere grigio-nera.

Infine venne tentata la distillazione nel vuoto del oomposto. Esso si decompone ad una temperatura un po' superiore a quella di ebullizione del mercurio, cioè a circa 370°.

Padova, Istituto chimico della R. Università, Settembre 1909.

Persali del molibdeno.

Nota di A. MAZZUCCHELLI e G. ZANGRILLI.

(*Giunta il 18 novembre 1909*)

In seguito alla constatazione, fatta da uno di noi [1], della capacità che possiede l'acido permolibdico, analogamente al molibdico, di formare sali complessi, si sono intrapresi studi per precisare fino a che punto, e con quali anioni, valga questa capacità, e per determinare la formula dei composti che vengono così a formarsi. Nellá presente nota si esporranno i risultati a cui si è giunti colle ricerohe eseguite fino ad ora, ricerche ohe hanno avuto sopratutto per iscopo un esame generale della questione, che possa servire per orientamento e guida in lavori futuri, ma le quali tuttavia hanno già condotto a qualche risultato degno di nota, anche relativamente agli acidi complessi dell'acido molibdico.

Per una ricerca di simili ozosali, dove, coll'introdursi di nuovi gruppi nella molecola, (cioè il residuo — O — O — deli'H_2O_2) ne viene necessariamente a diminuire la stabilità, sono più indicati quei molibdosali dove la stabilità è maggiore, e cioè quelli dove la molecola è meno complicata, e più semplice il rapporto dei componenti. Sali di questo genere, fra i numerosissimi molibdati complessi, non ce ne sono molti, e noi possiamo dire di averli passati in rivista tutti.

Anzitutto si è creduto conveniente esaminare la azione dell'acqua ossigenata sui molibdossalati alcalini, non tanto per porre meglio in chiaro la esistenza di ozomolibdossalati (già dimostrata colla preparazione del sale di bario, BaC_2O_4 , MoO_4 , l. c.) quanto per indagarne la stabilità e le condizioni di formazione.

[1] Gazz. chim. ital., 1907, *b*, 326-330.

Il molibdossalato di ammonio, $(NH_4)_2C_2O_4$, MoO_3, in presenza di H_2O_2 aumenta molto la sua solubilità, dando una soluzione color giallo vivo, da cui in condizioni opportune di concentrazione (1 di sale contro 1,5 di H_2O_2 al 10 %) si depongono col tempo piccoli cristalli lucenti, che furono raccolti e asciugati fra carta, non igroscopici, facilmente solubili, che han dato all'analisi questi risultati [1].

Gr. 0,3586 digeriti a 60 con KI acidulato consumano poi 12.23 cc. iposolfito 0.2 N.

Gr. 0,5444 digeriti con KI acidulato consumano 18,52 iposolfito e la soluzione trattata con cloruro di calcio e ammoniaca dà tanto ossalato di calcio da consumare 35,80 di permanganato 0,1 N.

Gr. 0,2941 calcinati con precauzione lasciano 0,1495 MoO_3.

Gr. 0,6440 distillati con soda dopo ossidazione al permanganato dànno tanta ammoniaca da neutralizzare 43,70 di acido solforico 0,1 N.

Da questo si deduce le percentuali:

	Trovato	Calcolato
O attivo	5,49 ; 5.01	5,63
C_2O_4	28,93	30,97
MoO_3	50.83	50,69
NH_3	10,54	11,99

I valori calcolati si riferiscono alla formula: $(NH_4)_2C_2O_4MoO_4$.

Di questo sale si è pure tentata la preparazione in soluzione un poco più diluita, precipitandolo per aggiunta moderata di alcool a un miscuglio di molibdossalato e H_2O_2 nel rapporto molecolare 1 : 1.2. Questo procedimento, infatti, se desse buoni risultati potrebbe essere utilmente applicato nel caso, assai frequente, di persali molto solubili; ma non si ottenne così che un precipitato eterogeneo, misto di fiocchi più leggeri (separati per decantazione) quasi privi di ossigeno attivo, e di goccie oleose, poi solidificatesi, la cui analisi corrisponde circa alla formula

$$3(C_2O_4(NH_4)_2 , MoO_3) , O + 2H_2O.$$

Vediamo da ciò che in soluzione diluita il sale deve soggiacere a una idrolisi con separazione parziale di H_2O_2: che quindi,

[1] Pei metodi analitici, v. la nota prec.

in generale, non sono da attendersi molto buoni risultati dalla precipitazione con alcool.

Se ne è avuta una conferma nella preparazione del sale potassico, che si volle tentare di ottenere aggiungendo goccia a goccia, sino a intorbidamento permanente, alcool a una soluzione calda e mediocremente concentrata di molibdossalato potassico addizionata di acqua ossigenata in leggero eccesso (e notiamo che in queste condizioni non si sviluppa quasi per nulla ossigeno a caldo). Per raffreddamento se ne ottennero allora scagliette di color citrino, che all'analisi fornirono risultati corrispondenti all'incirca alla formula $K_2C_2O_4$, MoO_4.

Gr. 0,8460 digeriti con KI acido consumano 23 75 cc. iposolfito 0,2 N e dànno tanto CaC_2O_4 da consumare 43,40 permanganato 0,0959 N.

Gr. 0,6958 lasciano per calcinazione 0,5132 di K_2MoO_4.

Da ciò deduciamo le percentuali:

Calcolato: O attivo 4,91; C_2O_4 27,0 ; K_2MoO_4 73,0.

Trovato: O attivo 4,50; C_2O_4 22,57; K_2MoO_4 73,76.

Ne risulta perciò confermato il tipo dell'ozosale, che deriva anche in questo caso dal sale normale per addizione di un atomo di ossigeno attivo, ma si ha pure una conferma della insufficienza della precipitazione alcoolica.

Sono stati sottoposti all'azione dell'acqua ossigenata anche i molibdossalati acidi, $MeHC_2O_4 . MoO_3$ (¹) e si è constatato che gli ozosali ottenibili allo stato solido (²) non contengono più quella parte di acido ossalico che non è salificata. Così il sale di potassio finamente polverizzato e agitato con un peso poco maggiore di H_2O_2 al 15 %. dapprima si scioglie in parte, poi depone dei cristallini gialli, nei quali finisce col trasformarsi interamente il resto della polvere. Questi, raccolti e compressi tra carta, hanno fornito alle analisi dei risultati che concordano all'incirca colla formula

$$K_2C_2O_4 . 2MoO_4 + 3H_2O$$

Gr. 0,3632 digeriti con KI acido consumarono 16,74 iposolfito 0,2 N.

(¹) Rosenheim, Z. anorg. Ch., *4*, 363-368

(²) Cfr. i risultati crioscopici più oltre.

Gr. 0,3205 calcinati con precauzione lasciano 0.2264.

Gr. 0,5448 precipitati con H_2S diedero 0,2283 MoO_3.

Gr. 0,4290 digeriti con KI acido consumarono 23,27 iposolfito 0,2 N e la soluzione trattata con cloruro di calcio diede tanto ossalato di calcio da richiedere 25.18 permanganato 0,1 N.

Da queste analisi si deducono le percentuali:

	Trovato	Calcolato
O attivo	7.38 ; 8,68	10.95
C_2O_4	25,81	30.1
MoO_3	41.90	42,1
K_2MoO_4	70.48	69,7

Il sale acido di ammonio, solubilissimo in H_2O_2 specialmente a caldo, depone più o meno presto dalla soluzione concentrata una polvere di colore arancio vivo, quasi del tutto insolubile nell'acqua fredda e male anche nella calda, per cui si sono ottenuti i seguenti risultati analitici:

Gr. 0,4658 digeriti con KI acido consumano 16.42 iposolfito 0,2 N e dànno poi tanto ossalato di calcio da consumare 22,18 permanganato 0,1 N.

Gr. 0,3143 calcinati lasciano 0.1743 di MoO_3.

Gr. 0,4538 distillati con soda diedero l'ammoniaca corrispondente a 17,53 cc. di acido solforico 0,1 N.

Da ciò si deduce le percentuali:

Calcolato: O attivo 6,43: C_2O_4 17,66; MoO_3 57.8 ; NH_3 6.82.

Trovato: O attivo 5.67, C_2O_4 20.95; MoO_3 55.43; NH_3 6,58.

I valori calcolati si riferiscono alla formula;

$$(NH_4)^2C_2O_4, 2MoO_4, + 3H_2O$$

L'accordo fra i valori trovati ed i calcolati non è completo, e ciò potrebbe far sospettare si trattasse di un semplice miscuglio di più sali contemporaneamente depostisi dalla loro soluzione satura, specialmente tenendo conto della insolubilità del prodotto, che è poco in armonia colla solubilità, generalmente assai spinta di questi ozosali, e inoltre del fatto notevole che, nonostante tale insolubilità del prodotto già formatosi, la sua deposizione non ha affatto luogo per poco che si diluisca la soluzione. Si è perciò provato a macinarlo sotto acqua, a freddo (circa 20 volte il suo

peso) onde separarne le sostanze solubili eventualmente frammescolatevi e isolare, possibilmente, l'ente chimico insolubile. L'analisi del prodotto lavato (che colorò appena in giallo l'acqua) diede questi risultati.

Gr. 0,4441 digeriti con KI acido consumano 14.98 di iposolfito 0.198 N e dànno tanto ossalato di calcio da consumare 11.0 permangato 0.1 N. e infine precipitati con H_2S, 0.3350 di MoO^3.

Se ne deducono le percentuali:

$$O = 5,34 \quad ; \quad C^2O^4 = 10.90 \quad ; \quad MoO^3 = 75.45.$$

Dai numeri risulta che la composizione della sostanza si è realmente alterata, ma vi sono pure rimasti tutti i componenti iniziali. Non può dunque pensarsi a un semplice miscuglio di acido permolibdico (che infatti presenta questi fenomeni di insolubilizzazione) con ossalato o ozomolibdossalato ammonici, poichè questi sono sostanze facilmente solubili, che sarebbero state interamente eliminato dall'acqua adoperata. Pare quindi più probabile che si tratti di un composto unico, poco solubile, che viene parzialmente idrolizzato dall'eccesso di acqua, e che possiede verosimilmente una polimerizzazione assai spinta. In tal modo si viene a spiegare la sua variabilità di composizione, e il non potersi ottenere puro neanche dalle soluzioni concentrate, da una parte, e dall'altra la sua insolubilità e il deporsi solo in liquidi concentrati, nei quali si formerebbe dalle molecole del sale semplice, molto solubile, per polimerizzazione e successiva coagulazione, operata dai numerosi joni presenti. Risulta infatti dalle misure crioscopiche (di cui oltre) che in soluzione diluita il peso molecolare è assai basso, e inoltre, quando si provò a trattare con alcool, poi, non bastando, con etere la soluzione un pó diluita si è ottenuto un precipitato di aghi gialli citrini, che all'analisi si dimostrarono, al solito, un miscuglio, (rapporto $MoO_3 : C_2O_4 : NH_3 : O = 1 : 0.69 : 1,38 : 0.2$) ma che comunque, erano facilmente solubili in acqua anche a freddo.

Tali conclusioni sono rafforzate dai risultati ottenuti col molibdossalato acido di sodio di cui perciò, si volle preparare il persale precipitando con alcool la sua soluzione in leggero eccesso di acqua ossigenata. Si ottenne così un precipitato, al solito, eterogeneo, le cui parti più pesanti, depostesi dapprima come goccie

oleose, erano quasi prive di ossigeno attivo, mentre le parti più leggiere, in scaglie cristalline, diedero questi risultati:

Gr. 0,4094 jodometricam. consumarono 8,51 cc. iposolfito 0.2 N e diedero il CaC_2O_4 corrisp. a 19,91 cc. di permanganato 0,1 N.

Gr. 0,1580 precip. con H_2S diedero 0,1040 di MoO_3. Ossia:

Trovato %: O attivo = 3,32; C_2O_4 = 19,68; MoO_2 = 65,82.

Calcolato: O attivo = 3,66; C_2O_4 = 20,08; MoO_2 = 65,80.

I valori calcolati si riferiscono alla formula $Na_2C_2O_4$, Mo_2O_7 che contiene un solo atomo di O per due di MoO_2, a causa, verosimilmente, della idrolisi; ma anche qui troviamo la stessa formula che si è accennata come più verosimile per il sale ammonico, e troviamo pure una solubilità assai spinta.

Oltre che cogli ossalati l'acido molibdico può dare complessi assai stabili anche coi tartrati ([1]). Una soluzione di sale di potassio (da tartrato neutro e quantità equivalente di molibdico giallo) per aggiunta di H_2O_2 si colora in giallo vivo, accenno alla produzione di persali ([2]), ma lasciando evaporare il liquido su H_2SO_4 si ottenne solo una massa vetrosa verdastra, senza accenno di cristallizzazione, e ciò che è più, quasi esente di ossigeno attivo, per decomposizione catalitica dell'H_2O_2. Si tentò allora preparare un ozosale poco solubile, trattando la soluzione con $BaCl_2$; si ottenne così un precipitato di fiocchi citrini da soluzioni mediocremente concentrate (che può essere agevolato per aggiunta di un pò di alcool in soluzione più diluita) ma questi svolgono continuamente gas talchè quando furono infine raccolti e asciugati tra carta il loro colore giallo era virato al bianco, ed erano pressochè privi di ossigeno attivo. La esistenza di ozomolibdotartrati da questi saggi appare così più che verosimile, ma non sembra possibile isolarli per la loro decomponibilità.

Si esaminò pure il comportamento dei molibdojodati nel caso del KJO_3, MoO_2.

Questo sale, che è poco solubile a freddo, aumenta di solubilità, con colorazione gialla, in presenza di acqua ossigenata, ma

([1]) Rosenheim e Itzig, Ber., *33*, 707-718.

([2]) Notiamo che questi persali, come l'acido permolibdico, all'esame spettroscopico presentano solo un assorbimento sfumato dei raggi più rifrangibili senza strie caratteristiche, almeno nella parte visibile, onde il colore apparente della soluzione ha quasi più valore dell'esame spettroscopico, meno forse di non ricorrere a misure spettrofotometriche.

una soluzione così ottenuta (o piuttosto, ottenuta per aggiunta di H_2O_2 a una soluzione satura a caldo di jodomolibdato, per evitare la decomposizione catalitica di H_2O_2 a contatto del sale polverulento che si sta sciogliendo) per concentrazione su H_2SO_4 diede una massa amorfa, gialla, che contiene ossigeno attivo ([1]), ma non in un rapporto semplice col MoO_3 e anche precipitando con alcool non si ottennero che miscugli di composizione variabile, onde questi saggi sono insufficienti a decidere sulla esistenza (che appare del resto a più indizi verosimile) degli ozomolibdojodati.

Per quauto riguarda i molibdofosfati. si sono per ora fatte esperienze sul bimolibdofosfato ammonico, $(NH_4)_2HPO_4 2MoO_3 + 2H_2O$ sale semplice e facile ad ottenersi. Questo, sciolto in poca acqua e addizionato di acqua ossigenata a goccie dà una colorazione rosso-bruna locale, ohe vira al giallo per agitazione ; sono gli stessi fenomeni che dà la soluzione di molibdato ammonico puro, e già questo fa temere che non si formi un ozosale complesso. Infatti la soluzione, concentrata, depone magnifici cristalli, ma questi sono esenti di ossigeno attivo, e constano di molibdofosfato

$$5MoO_3 2PO_4(NH_4)_3 + 18H_2O$$

come mostra la seguente analisi:

Gr. 0,7121 distillati con soda dànno tanta ammoniaca da neutralizzare 38,30 di acido solforico 0,1 N.

Gr. 0,7917 trattati con miscela magnesiaca e calcinati dànno 0,1650 di $Mg_2P_2O_7$; nel liquido si è precipitato l'MO_3 come solfuro che calcinato lascia 0,4958 di MoO_3. Da questo si deduce:

Calcolato: NH_3 9,49 ; P_2O_5 12,43 ; MoO_3 62,60.

Trovato: NH_3 9,16 ; P_2O_5 13,28 ; MoO_3 62,60.

La soluzione gialla residua si è rappresa su acido solforico in una massa amorfa, ricca, naturalmente, di ossigeno attivo, ma da cui non è stato possibile isolare nessun individuo chimico per cui la questione se possano esistere ozomolibdofosfati complessi, pur non essendo risolta da queste prime esperienze parrebbe però che fosse da decidere piuttosto in senso negativo.

([1]) Prima dell'analisi si estrasse con etere, per eliminare la H_2O_2 libera eventualmente presente.

Azione dell'H^2O^2 sui molibdoarseniati.

Nel caso dei molibdoarseniati si è scelto anche qui uno dei sali più ricchi di acido arsenico e più facilmente preparabili puri, cioè il molibdoarseniato potassico: $KH_2AsO_4 2MoO_3 + 1\ {}^1/_2\ H_2O$. Questo sale trattato con H_2O_2 in presenza di una piccola quantità di acqua rimane in gran parte indisciolto ed inalterato, a freddo e a caldo, ciò che è già un indizio di poca tendenza a dare un ozosale complesso: invece in presenza di una quantità maggiore di acqua, quanta basterebbe all'incirca per sciogliere all'ebollizione il sale normale (e cioè una ventina circa di cc. per quattro-cinque grammi del sale) si ha dissoluzione completa in liquido giallo-oro, che stando a sè depone una polvere giallo-arancio la quale è ormai insolubile nell'aqua fredda ove dà solo una sospensione opalescente ma si scioglie limpidamente a caldo. Ne furon fatte diverse preparazioni di aspetto qualitativamente identico. La prima mostrò contenere una certa quantità di acido arsenico, ma la seconda e più accurata se ne mostrò affatto priva mostrando così che il risultato della prima volta doveva esser dovuto a una mescolanza accidentale.

Gr. 0,2240 consumano 16,86 di permanganato 0,0897 N.

Gr. 0,3028 lasciano 0,2382 residuo fisso alla calcinazione.

Gr. 0,7209 precipitati con H_2S forniscono 0,3384 MoO_3.

Da questo si deduce le percentuali:

Calcolato: O attivo 5,20: MoO_3 46,75; K^3MoO^4 77,25.

Trovato: O attivo 0,03; MoO_3 46,93; K^2MoO^4 78,67.

I valori calcolati si riferiscono alla formula $K_2MoO_5 + 3H_2O$ di un ozomolibdato potassico. Sali analoghi sono già stati preparati dal Péchard e dal Muthmann, ma se ne distinguono per essere assai solubili. A questo proposito giova ricordare che l'acido permolibdico stesso che si mostra tanto solubile che le sue soluzioni per concentrazione su acido solforico si rapprendono in masse amorfe senza cristallizzare, dopo che ha assunto così lo stato solido non si mostra che pochissimo solubile in acqua. Ad ogni modo non sembra che vi sia tendenza a formarsi ozomolibdo-arseniati complessi.

Oltre a questi lavori analitici è stato pure fatto un certo numero di determinazioni crioscopiche, per raccogliere anche a que-

sto modo indizi sulla esistenza dei persali, specialmente in quei casi dove la loro preparazione allo stato solido non ha dato risultati definiti per la grande solubilità dei prodotti ottenuti.

Il principio di queste determinazioni consisteva nell' aggiungere alle soluzioni dei vari sali o acidi del molibdeno quantità crescenti di H_2O_2 osservando poi come ne variava la quantità totale di molecole, quale risulta dal punto di congelamento. Le misure si facevano su soluzioni diluite, anzitutto perchè per queste valgono con maggior rigore le formule semplici della crioscopia, e secondariamente perchè in queste, nel caso di elettroliti abbastanza forti, la dissociazione è già notevolmente spinta, e non progredisce gran che per una piccola diluizione ulteriore [1], considerazione importante, in quanto permette di preparare i vari miscugli direttamente nella provetta crioscopica, per successive aggiunte di soluzioni al liquido iniziale, trascurando le variazioni nel grado di jonizzazione, e senza bisogno quindi di riportare tutte le soluzioni, singolarmente, a volume uguale. Le aggiunte erano fatte con pipetta divisa in $^1/_{50}$ di cc. che permetteva di apprezzare i centesimi, per quantità intorno a 1 cc. e con burette divise in $^1/_{20}$ per quantità un pò maggiori ciò che consentiva una esattezza sufficiente, vale a dire superiore, in ogni caso, alla esattezza con cui si poteva determinare la variazione nella temperatura di congelamento. Questa era letta su un buon termometro Beckmann del Goetze, diviso in $0^0,01$, che permetteva apprezzare i $0^0,001$ con una lente, e le varie letture, corrispondenti a nuovi congelamenti, non differivano per lo più che di 1-3 $^0/_{00}$, rarissimamente oltre 5 $^0/_{00}$. Naturalmente, si usarono tutte le precauzioni raccomandate per le misure di maggior precisione. Così la velocità di agitazione era mantenuta costante mediante l'uso di un motorino elettrico, la cui velocità veniva opportunamente ridotta con trasmissioni, e la temperatura del bagno esterno, entro cui si determinava il congelamento della soluzione, sottoraffreddata in altro bagno, era tenuta. volta per volta. inferiore di circa $0^0,25$ a quella della soluzione, avendoci apposite esperienze mostrato che colla agitazione da noi usata la temperatura di convergenza della soluzione interna era

[1] Nelle nostre esperienze la diluizione massima è stata di 1 : 1,4, ma per lo più assai inferiore.

appunto di 0°,25 superiore a quella del bagno esterno. La provetta crioscopica era della solita forma cilindrica dovuta al Beckmann, e di una capacità di circa 30 cc. mentre l'agitatore era costituito da una spirale in vetro, non potendosi adoperare il platino per la sua nota attività catalitica. Il bagno esterno era costituito da una soluzione diluita di NaCl, entro cui erano continuamente agitati minuti pezzi di ghiaccio, e di cui si poteva per tal modo variare rapidamente la temperatura col solo aggiungervi acqua pura o soluzione concentrata. Per quanto riguarda la soprafusione al momento del congelamento, la quale, come si sa, fa apparire l'abbassamento un poco maggiore del dovuto, è noto che se ne può eliminare l'effetto (¹) sia diminuendo l'abbassamento letto di 1.25 % per ogni grado di soprafusione, sia determinando direttamente la temperatura di congelamento con soprafusioni diverse. ed estrapolando per soprafusione zero. Ma della 1ª correzione non si è creduto opportuno servirci perchè è troppo incerta quando si ha che fare con piccoli volumi di soluzione rispetto a cui non sia trascurabile la capacità calorifica della provetta, termometro ecc., mentre la seconda avrebbe richiesto una troppo lunga serie di misure. Si preferì quindi operare con soprafusione costante, (circa 0°.7) in modo da rendere costante la differenza in piú, ciò che nel caso nostro, dove si trattava, più che dei valori assoluti, delle variazioni, era perfettamente sufficiente. Tuttavia alcune determinazioni eseguite con H_2SO_4 per cui trovammo un abbassamento molecolare di 4,128 in soluzione 0,141N e di 3.978 in 0,3098 normale, mentre secondo i calcoli di Drucker (²) dovrebbe aversi 4,037 e 3,889 rispettivamente, mostrano che la correzione da apportare ai valori trovati dovrebbe essere di circa 2,3 %. (³) Tale correzione peraltro non è stata fatta ai valori in appresso riportati, che rappresentano, senza eccezione. i risultati diretti delle esperienze.

Anzitutto si è cominciato dall'esaminare crioscopicamente l'addizione dell'H_2O_2 al molibdossalato neutro di ammonio. Il numero di mmgr. molecole (o « moli ») di $(NH_4)_2C_2O_4,MoO_3$ e di H_2O_2

(¹) Ostwald-Luther, Phys. chem. Mess., 2ª ed., 301.

(²) Z. phys. Ch., *38*, 1901, 606.

(³) Invece dalla soprafusione si calcolerebbe una correzione di solo 0,84 % ciò che appunto prova la non applicabilità di tale correzione per volumi piccoli di liquido.

adoperate risulta dai dati qui sotto riportati, mentre la quantità di molecole effettivamente trovate era $w = V \frac{\Delta t}{8^0,15}$ ove Δt è l'abbassamento termometrico in gradi, e V il volume (in cc.) totale della soluzione (voi. iniziale + cc. acqua ossigenata aggiunta).

TABELLA I.

Cc. 20 di soluz., conten. 3.82 moli di $(NH_4)_2C_2O_4MoO_3$ *addizionata di perhydrol eonten. 8,70 moli di* H_2O_2 *per cc.*

cc. perhydrol.	moli H_2O_2	Δt	moli trov.
—	—	$-0^0,779$	8,64
0,2	1,74	— 0,754	8,23
0,445	3,87	— 0,708	7,83
0,695	6,04	— 0,735	8,22
0,945	8,22	— 0,884	10,00

Queste determinazioni crioscopiche, naturalmente, furono fatte subito dopo l'aggiunta di H_2O_2; ma poichè è tutt'altro che escluso che, stando lì la soluzione coll'acqua ossigenata, subisca delle lente trasformazioni, abbiamo voluto esaminare il punto di congelamento di simili miscugli dopo tre giorni dalla loro preparazione, ottenendo i risultati della seguente tabella, dove le varie colonne corrispondono alle stesse intestazioni di cui sopra: e notiamo che le moli aggiunte, invece di essere dedotte dal titolo del perhydrol, furono qui determinate con diretta titolazione jodometrica, e per ciò pure la loro quantità non sta interamente d'accordo con quella della prima tabella, a causa della decomposizione catalitica sopravvenuta.

TABELLA II

Molibdossalato neutro di ammonio 0.191 M

cc.	moli H_2O_2	Δt	moli trov.
0.2	1,72	$-0^{\circ},775$	8,47
0,45	3,82	-0.783	8,65
1,00	6,58	$-0,860$	9,77

Come si vede di concordanza perfetta non può parlarsi.

Da questi numeri noi abbiamo anzi tutto una conferma della esistenza del composto $(NH_4)C_2O_4.MoO_4$ dimostrata nella parte prima, pel fatto che il numero di molecole non aumenta affatto, anzi piuttosto diminuisce, finchè non è raggiunto il rapporto $M_2O_2MoO_3$: ma vediamo per di più (e ciò meglio nella tabella I) che l'addizione, ossia il non aumento nel numero di molecole, pare continuare ancora, sino quasi al rapporto $2H_2O_2 : MoO_3$. E a questo risultato può trovarsi una certa conferma nel fatto che nelle soluzioni conservate a temperatura ordinaria (tabella II) si è ritrovata integralmente la H_2O_2 finchè la quantità ne era inferiore o uguale al rapporto equimolecolare (0.2 e 0.45 cc.) mentre là dove questo era assai oltrepassato se ne è decomposta cataliticamente una parte (evidentemente la non combinata) rimanendone solo (allo stato di combinazione) una parte corrispondente al rapporto 1,7 $H_2O_2 : MoO_3$.

Per aiutarsi nella non facile interpretazione di una così spinta addizionabilità, non è inutile osservare come il numero di molecole delle soluzioni conservate non è rigorosamente uguale a quello delle soluzioni appena fatte. Mentre per queste (tabella I) il numero totale di molecole finchè non è oltrepassato il rapporto $H_2O_2 : MoO_3$ va diminuendo, sebbene di poco, proporzionalmente all'H_2O_2 aggiunta, quasi che l'ozosale fosse un pò meno jonizzato del sale normale, invece nelle conservate (tabella II) questo numero si trova un poco aumentato. E anche dove detto rapporto è oltrepassato la quantità totale di molecole trovata crioscopicamente nella tabella II è, in proporzione, maggiore che nella I. Dob-

biamo dunque dedurne che accanto alla addizione di H_2O_2 ha luogo una scissione del complesso così formatosi in acido permolibdico e ossalato ammonico (e viceversa, naturalmente) la quale procede più avanti col tempo, e può così spiegare queste divergenze. E ci rendiamo in tal modo conto come mai, preparando l'ozosale in soluzione un pò diluita, colla precipitazione alcoolica, si ottengano dei miscugli. E può anche darsi che questa scissione valga a spiegare la addizione quantitativa delle soluzioni appena preparate sin quasi al rapporto $2H_2O_2 : MoO_3$; ma d'altra parte c'è nessuna inverosimiglianza nell'ammettere un composto $(NH_4)_2C_2O_4.MoO_5$ stabile solo in soluzione: analoghe osservazioni ha già fatto il Pissarjewski nel caso del $KVdO_3$.

Simili determinazioni si sono fatte pure pel molibdossalato acido di ammonio, con questi risultati.

TABELLA III

Cc. 20 conten. 3,60 moli di $NH_4 . HC_2O_4.MoO_3$ *addizion. di aq. ossigenata conten. 0,877 moli* H_2O_2 *per cc.*

cc. aq. ossigenata	moli H_2O_2	Δt	moli trov.
—	—	— 0°,731	7,90
0,6	0.526	— 0,705	7,85
1,00	0,877	— 0,689	7,82
1.5	1,316	— 0,678	7,87
2,00	1,755	— 0,673	8,00
2,7	2,37	— 0,648	7,95

TABELLA IV

Cc. 20 come sopra, addizionati di perhydrol conten. 9,18 moli H_2O_2 *per cc.*

cc. perhydrol	moli H_2O_2	Δt	moli trov.
—	—	— 0°,738	7.97
0,4	3,64	— 0,673	7,42
0,8	7,38	— 0,782	8,79
1,2	11,02	— 1,097	15.41

Da questi numeri risulta anzitutto una addizione quantitativa, anche in questo caso, sino al rapporto $H_2O_2 : MoO_3$ (tabella III) e anzi, fin verso il rapporto $2H_2O_2 : MoO_3$ (tabella IV) ma aggiungendo altra H_2O_2 si ha un aumento sproporzionato nel numero di molecole, che è indizio di decomposizione profonda della molecola complessa. E' ovvio supporre che tale decomposizione consista nella formazione di acidi ossalico e bipermolibdico (MoO_6H_2) e loro sali ammonici, ma finchè tale decomposizione non è avvenuta si vede pure che il peso molecolare medio del persale non è sensibilmente diverso da quello del sale normale, [1] pel quale i risultati crioscopici danno un *i* (riferito alla formula $NH_4 . HC_2O_4, MoO_3$) di circa 2,20, corrispondente a una jonizzazione media (fra $\overset{+}{H}$ — e $\overset{+}{NH_4}$ — joni) del 60 %. In soluzione diluita esiste perciò un persale a molecola semplice, e ciò giustifica la supposizione, esposta nella parte preparativa, per la quale il comportamento singolare delle soluzioni molto concentrate, che depongono un sale *insolubile* sia dovuto a cambiamento profondo nello stato del sale disciolto, che ha luogo in quelle condizioni, e che non potrebbe essere che una polimerizzazione.

[1] Poichè il persale che si separa allo stato solido contiene solo metà dell' acido ossalico del sale normale (V. sopra) bisognerebbe dedurne che anche questo ha già perduto il suo ossalico nel disciogliersi, o, più verosimilmente, che il sale da noi analizzato non esiste in quantità notevole nella soluzione ma si forma al momento di separarsene.

Dopo ciò, si è tentato risolvere con determinazioni crioscopiche qualcuna delle questioni che la preparazione dei persali ha lasciato insolute, quale sarebbe la esistenza o no dei complessi ozomolibdo jodici. In questo caso si è riputato conveniente esaminare il problema dal punto di vista più generale, e si è cominciato quindi dal determinare i punti di congelamento dell'acido molibdico cui si aggiungevano quantità crescenti di acido jodico sino al rapporto $MoO_3 : HJO_3$. La soluzione di acido molibdico fu ottenuta agitando con acqua bollente il biidrato giallo preparato secondo Rosenheim [1], e raffreddando poi rapidamente, mentre l'acido jodico era il prodotto per analisi di Merck, in soluzione di cui si determinò il titolo jodometricamente. Ecco i numeri ottenuti.

Tabella V

20 cc. di ac. molibdico conten. 4.10 moli di MoO_3 *addiz. di acido jodico in soluzione contenente 1,018 moli di* HJO_3 *per cc.*

cc. ac. jodico	moli HJO_3	Δt	moli trov.
—	—	— 0°,065	0,70
1,34	1,364	— 0,132	1,52
2,68	2,728	— 0,195	2,39
4,02	4,09	— 0,240	3,11
		(— 0,238)	(3,09)

Anche queste determinazioni, furono eseguite subito dopo le varie aggiunte di HJO_3, per cui non si può essere sicuri che l'acido complesso abbia avuto il tempo di formarsi, sopratutto a temperatura così bassa; perciò si ripetè la ultima determinazione a distanza di tre giorni, ottenendo un abbassamento termometrico (segnato tra parentesi) che è praticamente identico, onde siamo autorizzati a considerare i valori ottenuti come esprimenti l'equilibrio definitivo.

(1) Zt anorg. Chem., *50*, 1906, 320.

Il loro esame ci mostra come la quantità totale di molecole, dal numero assai basso spettante all'acido molibdico solo, che come si sa, è polimerizzato, (v. oltre) aumenta proporzionalmente all'acido jodico aggiunto; ma è assai notevole che il numero totale di molecole resta pur sempre inferiore a quello del solo HJO_3. Questo indurrebbe necessariamente ad ammettere una polimerizzazione anche se l'acido molibdo jodico non fosse jonizzato, mentre esso lo è. e molto, poichè la sua forza, misurata colla catalisi dell'acetato di metile, è poco minore di quella dell' acido jodico. secondo il Rosenheim, che trovò (in misura relativa) i valori 13,3 e 14.

La interpretazione più semplice è che l'acido molibdojodico mantenga la stessa complessità molecolare dell'acido molibdico, la cui molecola sarebbe ottupla della formula semplice secondo il Rosenheim, e cioè sia $Mo_8O_{24},(HJO_3)_8$, e non MoO_3,HJO_3, come si usa scrivere. In tale ipotesi le 4,10 moli di acido molibdojodico formatesi alla fine delle nostre determinazioni avrebbero dovuto figurare crioscopicamente come 4,10 : 8, cioè 0.51, e la differenza, trovata in più, di 2,59 sarebbe dovuta ai loro joni. ciò che dà un grado di jonizzazione di 63.5 %, vale a dire poco diverso dall'acido jodico, pel quale il Landolt in soluzione 0,114 N trovò $i =$ 1.66 [1].

Ciò è dunque in buon accordo coi risultati del Rosenheim. e aggiungiamo che, qualora nei miscugli più poveri in HJO_3 si ammetta la essistenza di acido molibdojodico con questo grado di jonizzazione, e di acido molibdico libero collo stesso peso molecolare come nella soluzione iniziale, se ne calcola un numero totale di molecole di 1,49 e 2,29 rispettivamente, in buon accordo coi risultati sperimentali (1,52 e 2,39). Non può tuttavia escludersi che si formino acidi molibdojodici intermedi, p. es. $Mo_8O_{24}(HJO_3)_4$, i quali potrebbero anzi render conto dei vari molibdojodati che si trovano nella letteratura e che fornirebbero al calcolo un risultato sostanzialmente uguale. E' una questione su cui i soli dati crioscopici non sono sufficienti a decidere.

Analoghe esperienze sono poi state eseguite aggiungendo quantità crescenti di acido jodico a una soluzione di acido molibdico

[1] Z. phys. Chem., 2, 496.

$+ H_2O_2$. cioè in condizioni nelle quali poteva formarsi un acido ozomolibdojodico. Eccone i risultati:

TABELLA VI.

A 20,5 cc. conten. 4,10 moli di MoO_3 *e 4,55 di* H_2O_2 *si aggiunge una soluzione conten. 1,018 moli di* HJO_3 *per cc.*

cc. ac. jodico	moli HJO_3	Δt	moli trov.
—		— 0°,159	1,76
1,34	1,36	— 0.259	3,06
2,68	2,73	— 0.357	4,48
4,02	4,09	— 0.457	6,06
5.36	5,46	— 0,541	7,56

I numeri non consentono una interpretazione semplice: la quantità di molecole per gli ultimi miscugli è inferiore a quella che darebbe il solo acido jodico, onde questo deve essere entrato. del tutto o in parte. in un anione complesso, ma non può precisarsi se si tratta di una formazione parziale di acido molibdojodico più acido bipermolibdico $MoO_3 . 2H_2O_2$ (che è forse più verosimile) o se ha avuto luogo la formazione di un solo complesso ozomolibdojodico, (che dovrebbe essere in ogni caso meno polimerizzato del molibdojodico). Determinazioni dei numeri di trasporto o altre di natura fisica permetteranno probabilmente di risolvere la questione.

Si è pure voluto esaminare la complessità dell'acido che sta a base di questi persali, cioè dell'acido ozomolibdico. Esso si forma per azione dell'acqua ossigenata sull'acido molibdico giallo (Péchard. Muthmann) ottenendosi una soluzione gialla il cui tono è più intenso, quasi arancione, se la quantità di acqua ossigenata è uguale o inferiore al rapporto $H_2O_2 : MoO_3$ mentre il colore sbiadisce per ulteriore aggiunta di H_2O_2. Il Brode ha dimostrato che ciò è dovuto alla esistenza di un secondo acido [1] MoO_6H_2 di cui

[1] Z. phys. chem., *37*, 1904, 300-302.

Melikoff e Pissarjewski han determinato anche il calore di formazione [1]. Finora però non si sapeva in che relazione di complessità questi acidi stessero coll'acido molibdico originale, che, come si è ricordato, è fortemente polimerizzato, secondo le determinazioni del Rosenheim. Questo autore ha trovato crioscopicamente pesi molecolari intorno a 4,1 (MoO_3), e li interpreta come $HMo_8\bar{O}_{25} + \overset{+}{H}$; nelle determinazioni da noi eseguite in diverse occasioni si sono osservati valori anche maggiori, che sono raccolti nella seguente tabella.

TABELLA VII.

Anidride molibdica % V	t	P. mol. trovato $MoO_3 \times n$
1,44	$-0{,}^{0}034$	n = 5,43
2,968	$-0{,}062$	6,12
»	$-0{,}066$	5,74
»	$-0{,}065$	5,84
3,419	$-0{,}072$	6,09

Come media delle ultime quattro determinazioni risulta un peso molecolare apparente di 5,9 MoO_3.

Ecco ora i risultati per gli acidi permolibdici:

A 20 cc. di soluzione conten. 2 moli di MoO_3 si aggiungono i seg. volumi di aq. ossigenata conten. 0,878 moli di H_2O_2 per cc.

(1) Z. anorg. chem., *24*, 1900, 120.

TABELLA VIII.

cc. aq. ossigenata	moli H_2O_2	Δt	moli trov.
....	—	$-0{,}034^0$	0,37
0.4	0,351	— 0.043	0,47
0,8	0,702	— 0.046	0,52
1,2	1.054	— 0,049	0,56
1.6	1.404	— 0.050	0,58
2.0	1,755	— 0,062	0.74
2,4	2,108	— 0,069	0.84
3,4	2,984	— 0,124	1,57
4,4	3,860	— 0.173	2,28
5.1	4,475	— 0.223	3,02
6,1	5,35	— 0,282	3.98

Questi risultati mostrano che fino al rapporto $MoO_3 : H_2O_2$ il numero di molecole aumenta poco per aggiunta di H_2O_2, e quel poco trova la sua ovvia spiegazione in una maggiore jonizzazione del peracido. onde occorre dedurne che anche l'acido monozomolibdico è polimerizzato come l'acido molibdico, cioè $8(MoO_4)$. conclusione che fa interessante riscontro a quella cui si è giunti nel caso dell'acido molibdojodico. Per aggiunte ulteriori di acqua ossigenata, un esame ai numeri mostra che le moli di H_2O_2 compaiono pel 70 % nei risultati crioscopici sino al rapporto $MoO_3 : 2H_2O_2$ o si ritrovano integralmente, dentro gli errori sperimentali. oltre questo limite. Questo ultimo fatto mostra evidentemente che non si formano in quantità sensibili peracidi superiori a MoO_5. Ciò che avviene alle concentrazioni intermedie potrebbe, generalmente parlando, spiegarsi: o con una idrolisi molto spinta del biozomolibdico, o con una sua maggiore jonizzazione, o con una depolimerizzazione. Questa ultima, per ragioni di analogia, appare poco

verosimile, la prima è, non esclusa, ma ridotta a modeste proporzioni dalle esperienze del Brode [1] onde occorre attribuire influenza notevole, sebbene non esclusiva, anche alla jonizzazione aumentata.

La complicazione molecolare dell'acido molibdico si mantiene dunque in alcuni almeno dei suoi derivati complessi, anche se stechiometricamente dimostrano formula semplice, e da questo punto di vista ci è parso interessante esaminare quell'isomero dell'acido molibdico, la cui esistenza è stata dimostrata da non molto tempo. A. Rosenheim, i cui accurati studi hanno importanza fondamentale per chi si occupi con criteri moderni della difficile questione degli acidi molibdici, ha mostrato che il monoidrato bianco, MoO_2, H_2O si distingue anche in soluzione dal biidrato giallo perchè mostra una conducibilità assai minore. Questo stesso acido (che chiameremo, per intendersi, monoidrato) può ottenersi comodamente sciogliendo in acqua il molibdato di metile ($MoO_4(CH_3)_2$ da biidrato giallo e alcool metilico assoluto) che in queste condizioni si idrolizzerebbe completamente, e secondo il sopracitato autore avrebbe un peso molecolare semplice.

Con una soluzione di molibdato di metile si fecero quindi determinazioni crioscopiche, in presenza di quantità crescenti di H_2O_2. Qualitativamente si hanno gli stessi fenomeni come per il biidrato, cioè giallo vivo per le prime aggiunte di H_2O_2, e citrino in seguito; numericamente si ottennero i risultati seguenti.

(1) Estraendo con etere una soluzione di acido molibdico + aq. ossigenata si è trovato che l'acido H_2MoO_6 è idrolizzato solo pel 6 % (Z. phys. Ch., *37*, 300).

A 20 cc. di soluzione di molibdato di metile conten. 3,22 moli di MoO_3 si aggiunge una soluz. di H_2O_2 conten. 9 moli per cc.

TABELLA IX.

cc. aq. ossigenata	moli H_2O_2	Δt	moli trov.
—	—	— 0°,638	6,90
0,20	1,8	— 0,651	7,11
0,45	4,05	— 0,721	7,96
0,75	6,75	— 0,910	10,22
1.00	9.09	— 1,104	12,54

Se esaminiamo come varia il numero di moli per aggiunta di H_2O_2 troviamo una analogia completa col caso del biidrato: cioè al disotto del rapporto $H_2O_2 : MoO_3$ l'acqua ossigenata ha un effetto insignificante, mentre al disopra di esso si vedono ricomparire pressochè integralmente le molecole aggiunte, comportamento che perciò occorrerà interpretare anche qui nel senso che il monozoderivato di questo acido possiede la sua stessa complessità molecolare, e jonizzazione poco diversa, mentre il biozo, pur avendo uguale complessità, è assai più jonizzato e, in parte, idrolizzato.

Tuttavia, per quanto riguarda alla complessità molecolare del « monoidrato » e dei suoi peracidi, apparisce un po' strano come un acido a formula semplice quale esso sarebbe secondo il Rosenheim, possa presentare analogia così spinta con uno fortemente polimerizzato come l'acido giallo, c questo dubbio è appoggiato dal fatto che l'acido bianco, come il giallo, è capace di dare acidi polimolibdotartrici e ozotartrici ([1]). Se non che un esame accurato dei dati, sperimentali su cui il Rosenheim basa la sua asserzione mostra che da essi non può dedursi affatto la monomolecolarità. Infatti per una decomposizione $MoO_4(CH_3)_2 \longrightarrow MoO_4H_2+2CH_4O$

([1]) V. la nota preliminare di A. Mazzucchelli in Rend. Acc. Lincei, *18*, 2. sem., 1909, (262-3).

si dovrebbe trovare un peso molecolare 1/3 del teorico, e in generale $\frac{n}{2n+1}$ per una decomposizione $nMoO_4(CH_3)_2 \rightarrow (MoO_3)n+2nCH_4O$. anche trascurando la jonizzazione. Il Rosenheim trovò circa 1/2., onde occorre dedurne un peso molecolare assai elevato per l'acido molibdico. Nè è da supporre che la idrolisi possa essere incompleta e una parte del metile restare allo stato di etere: la conducibilità del molibdato di metile, che è praticamente identica a quella dell'idrato bianco, (quale può aversi digerendo a caldo l'idrato giallo) mostra che indubbiamente in soluzione diluita la idrolisi è completa, e trattandosi di un etere non può seriamente dubitarsi che sia altrimenti nei liquidi più concentrati. Dai dati crioscopici, anzi, potrebbe senz'altro calcolarsi il peso molecolare apparente dell'acido monoidrato se l'etere corrispondesse esattamente alla formula $MoO_4(CH_3)_2$. Ma poichè questo non è il caso, e il Rosenheim non ci ha indicato la analisi del preparato adoperato per le sue misure, tale calcolo non può farsi pel momento, poichè neppur noi abbiamo per ora eseguito determinazioni su preparati analizzati [1].

Un altro degli acidi complessi del molibdeno su cui abbiamo potuto raccogliere qualche dato crioscopico è il solfato di molibdeno o acido molibdosolforico. Anche qui si è cominciato dall'esaminare crioscopicamente il comportamento del composto normale prima di passare all'azione dell'acqua ossigenata.

[1] Attribuendo al molibdato di metile la composizione media M = 49,08 % C = 11,?5 (v. Z. anorg. Chem., 34, 1903, 487) e prendendo come peso molecolare medio 95, se ne dedurrebbe come peso molecolare medio dell'acido il valore 4,78, MoO_3.

TABELLA X

A 20 cc. di soluz. di ac. molibdico giallo conten. 4,74 moli di MoO_3 *si è aggiunta una soluz. conten. 1,17 moli di* H_2SO_4 *per cc.*

cc. ac. solforico	moli H_2SO_4	Δt	moli trov.
—	—	— 0°,072	0,78
1.28	1,50	— 0,331	3,81
2,56	3,00	— 0,530	6,47
3,86	4,51	— 0,723	9,32
* 5,14	6,01	— 0,878	10,45
* 1,28	1,50	— 0,302	3,47

Le determinazioni segnate con * non furono eseguite appena fatto il miscuglio, ma dopo tre giorni, circostanza che ha importanza per la questione (per ora sfiorata, ma di cui si occuperanno le ricerche avvenire) delle variazioni nello stato dell'acido molibdico col tempo.

Esaminando l'effetto delle prime tre aggiunte, si vede che esse portano con sè un notevole aumento nel numero delle molecole, ma poichè questo è pur sempre inferiore a quello che darebbe l'acido solforico solo, bisogna dedurne che alcune delle sue molecole si sono legate, e perciò l'acido molibdosolforico continua a esistere, per un ammontare non indifferente, nella soluzione. Ma a quale assetto sia dovuto il numero di molecole così trovato, se si abbia, p. es., un acido molibdosolforico ovvero un solfato di molibdile $MoO_2 . SO_4$, e fino a che punto queste eventualità siano complicate dalla polimerizzazione, dalla jonizzazione, dalla idrolisi, sono tutte domande a cui i soli dati crioscopici non sono sufficienti per rispondere e per le quali occorreranno altre determinazioni fisiche. E' però notevole che lo stato di queste soluzioni non è univocamente definito, ma varia col tempo. Così nell'ultimo miscuglio noi vediamo che la quantità di molecole è diminuita di fronte a quella osservata subito dopo la preparazione, e il numero di molecole corrispondente al miscuglio con 5,14 cc. di ac. solforico, che è di poco superiore a quello del miscuglio che lo pre-

cede. (e notisi che l'acido solforico libero a quella concentrazione ha. secondo i calcoli del Drucker. un *i* vicino a 2.3) è dovuto, indubbiamente, a una diminuizione di molecole libere avvenuta nel frattempo.

Lo stesse determinazioni sono state fatte per l'acido bianco, proveniente dal molibdato di metile. ma eseguendo le misure crioscopiche tre giorni dopo preparate le soluzioni. le quali in un volume totale di 20 cc. contenevano 4.4 moli di MoO_3 e le quantità seguenti di acido solforico.

TABELLA XI

moli H_2SO_4	Δt	moli trov.
—	$-0^\circ,594$	7,07
1,10	— 0.773	9,10
2,20	— 0,954	11.35
4.40	— 1,289	15,33

Anche in questo caso, dunque, si ha un aumento nel numero di molecole proporzionale all'H_2SO_4 aggiunto, e il fattore di proporzionalità è quasi uguale a quello osservato per il biidrato, onde occorre dedurne che anche qui ha luogo ugualmente addizione con formazione di un acido molibdosolforico, senza che. naturalmente, se ne possa precisare la formula con questi soli dati.

Si sono pure eseguite determinazioni aggiungendo H_2O_2 ai miscugli precedenti. Gli indizi che possono trarsi dai punti di congelamento effettuati mentre sono tra loro d'accordo dentro le singole serie, non concordano però interamente qualora si passi da una serie ad un'altra, nel senso che per ogni mole di H_2O_2 aggiunta se ne ritrova crioscopicamente, a seconda dei casi, un pò più o un pò meno della metà. Evidentemente il soggetto richiede ulteriori ricerche, che diano particolare attenzione alle lente trasformazioni, la cui importanza non è trascurabile, in questo come già in altri casi ([1]).

([1]) Miolati, Jour. prakt. Chem., *77*, 1908, 422.

Fin da ora si può prevedere la direzione in cui si dovranno cercare schiarimenti sulla natura degli acidi molibdici. Dai più volte citati studi del Rosenheim risulta che le soluzioni di acido giallo manifestano le stesse proprietà chimico-fisiche sia che siano state preparate a freddo o a caldo, di recente o da lungo tempo ([1]); d'altra parte però queste stesse soluzioni, mantenute per un tempo sufficiente intorno a 40°, depongono dell'acido monoidrato bianco. che è diverso, anche in soluzione, dal biidrato giallo ([2]). E' dunque assai verosimile che tale trasformazione abbia luogo, totalmente o in parte, anche in soluzione omogenea, e se il R. non lo ha potuto constatare ciò deve essere dipeso solo dal riscaldamento non sufficientemente prolungato. E' pure da credere che tale trasformazione potrà essere più o meno accelerata dai diversi acidi capaci di fornire complessi col molibdico, o magari operata in senso inverso. Sarà quindi da esaminare da questo punto di vista la loro azione, o piuttosto, considerando la questione dal suo aspetto più generale, vedere, prevalentemente con metodi chimico-fisici, quale è il modo di comportarsi dei due acidi molibdici di fronte agli altri acidi capaci di copularsi. E' concepibile, p. es., che in qualche acido complesso esista l'uno dei due acidi molibdici e in qualche altro l'altro, e lo stesso valga pei molibdati acidi. La azione dell'acqua ossigenata potrà anche servire a rivelare altre differenze. Lavori in queste direzioni sono in corso presso il nostro laboratorio.

([1]) Z. anorg. Ch., *34*, 1903, 432.
([2]) Z. anorg. Chem., *37*, 1903, 318.

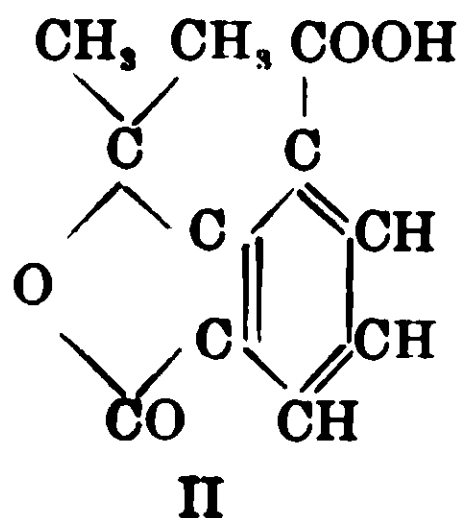
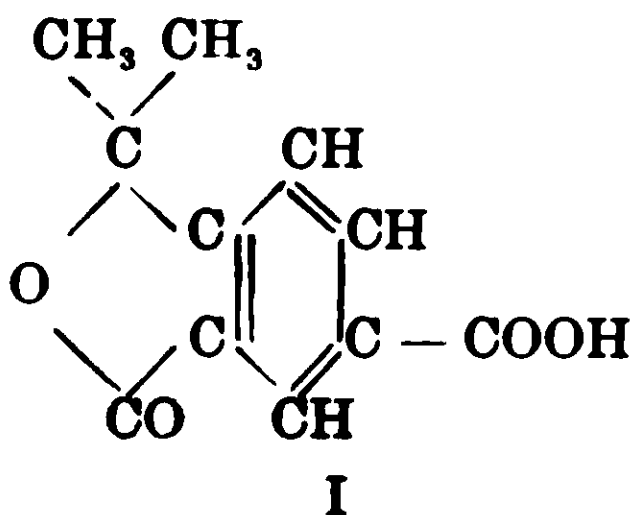
Roma, Istituto chimico dell'Università.

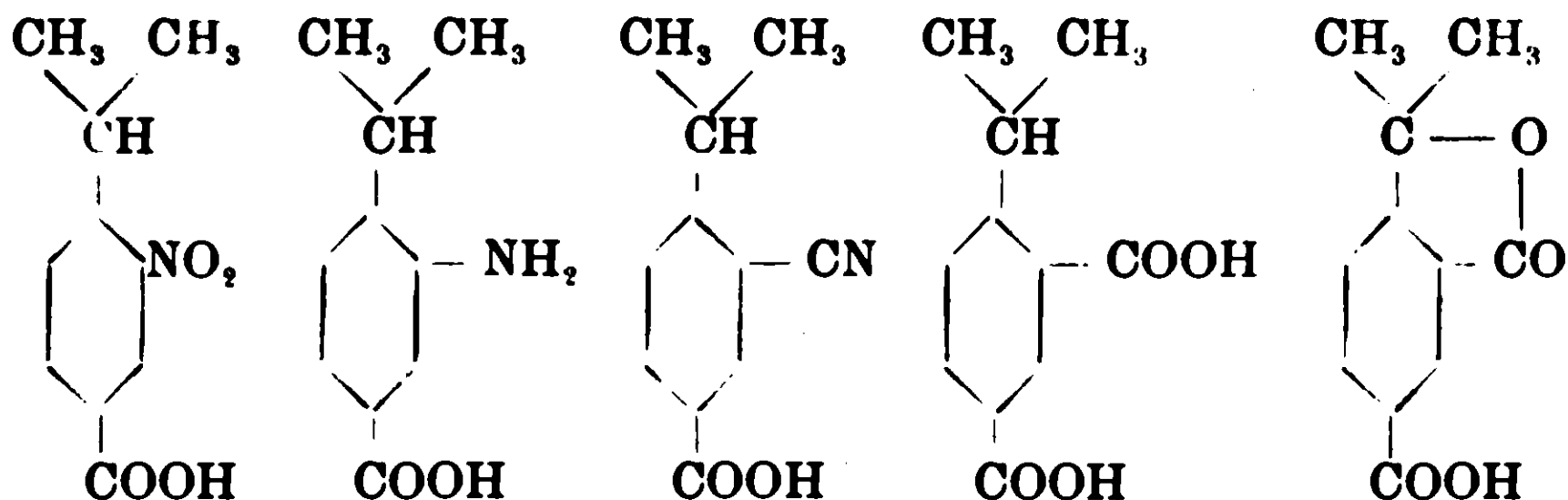
Sopra una nuova sintesi dell'acido dimetil-ftalid-carbonico.

Nota di G. BARGELLINI e G FORLÌ-FORTI.

(Giunta il 14 dicembre 1909).

In una precedente nota di uno di noi (¹) fu fatta notare l'importanza che può avere per la chimica della santonina lo stabilire con certezza se l'acido dimetil-ftalid-carbonico $C_{11}H_{10}O_4$ ottenuto da Cannizzaro e Gucci (²) ossidando l'acido deidrofotosantonico col miscuglio cromico, ha la formola I oppure la formola II

```
 CH3 CH3                          CH3 CH3 COOH
   \ /                              \ /    |
    C      CH                        C     C
   / \ C //  \\CH                   / \ C //\\CH
  O     ||    |                    O     ||    |
   \  C  \\  C — COOH               \  C  \\  CH
    CO    CH                         CO    CH
           I                              II
```

In questa nota venne descritta una maniera di sintesi di questo acido a partire dall'acido cuminico, che può riassumersi nella seguente serie di trasformazioni:

```
CH3 CH3     CH3 CH3     CH3 CH3     CH3 CH3      CH3 CH3
  \ /         \ /         \ /         \ /          \ /
  CH          CH          CH          CH           C —— O
   |           |           |           |           |    |
  / \NO2     / \— NH2    / \— CN     / \— COOH    / \— CO
 |   |      |   |       |   |       |   |        |   |
  \ /        \ /         \ /         \ /          \ /
   |          |           |           |            |
 COOH       COOH        COOH        COOH         COOH
```

In questa maniera fu dimostrato che l'acido dimetil-ftalid-carbonico di Cannizzaro e Gucci ha la formola I che fino ad ora gli era stata attribuita e non la formola II che pur si poteva supporre.

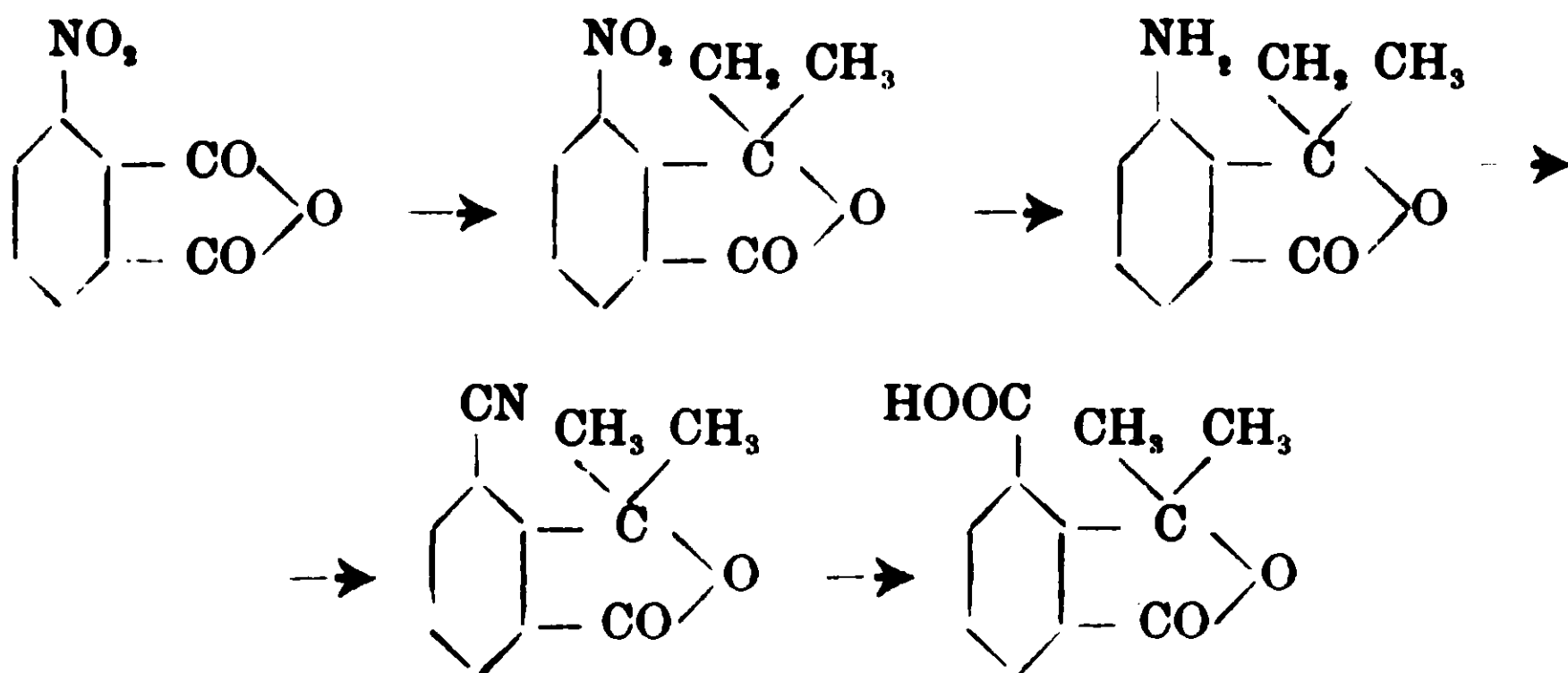
Contemporaneamente ai tentativi per quella sintesi furono da noi incominciate le esperienze che in questa nota descriveremo.

(¹) Bargellini, Gazz. chim. ital., *40*, II. 27.
(²) Cannizzaro e Gucci, Gazz. chim. ital., *23*, 286.

tendenti al medesimo scopo, cioè a preparare per sintesi un acido dimetil-ftalid-carbonico per vedere se esso presentasse o no i caratteri di quello ottenuto dalla santonina.

Dapprima cercammo di preparare l'acido della formola II; a tale scopo, dopo aver preparato l'anidride 3-nitro-ftalica, tentammo di ottenere da essa la 3-nitro-dimetil-ftalide, impiegando il reattivo di Grignard, secondo il metodo di Bauer (1) per preparare le ftalidi; coll'intenzione poi di trasformare la 3-nitro-dimetil-ftalide in 3-amino-, 3-cian-, e poi nell'acido dimetil-ftalid-3 carbonico:

NO_2 ... $C_6H_3(CO)_2O$ → NO_2, CH_3, CH_3 ... $C_6H_3<^{C}_{CO}>O$ → NH_2, CH_3, CH_3 ... $C_6H_3<^{C}_{CO}>O$ →

→ CN, CH_3, CH_3 ... $C_6H_3<^{C}_{CO}>O$ → HOOC, CH_3, CH_3 ... $C_6H_3<^{C}_{CO}>O$

Poteva però restare dubbio se la sostituzione dei due gruppi CH_3 all'ossigeno nell'anidride nitro-ftalica fosse avvenuta nel CO vicino al gruppo NO_2 (come sopra abbiamo scritto) oppure nell'altro CO, dubbio però che si sarebbe potuto togliere facilmente fondendo con potassa col metodo di Gucci (2) l'acido dimetil-ftalid-carbonico che si sarebbe ottenuto. In tal modo si sarebbe ottenuto nel primo caso acido isoftalico e nel secondo caso acido ftalico.

Ma, per quanti tentativi abbiamo fatto, l'anidride 3-nitro-ftalica non reagisce col reattivo di Grignard. È certamente l'influenza del gruppo NO_2 che impedisce la reazione: anche l'acido nitro-opianico, come notarono Mermod e Simonis (3) non reagisce col reattivo di Grignard, mentre l'acido opianico reagisce molto facilmente.

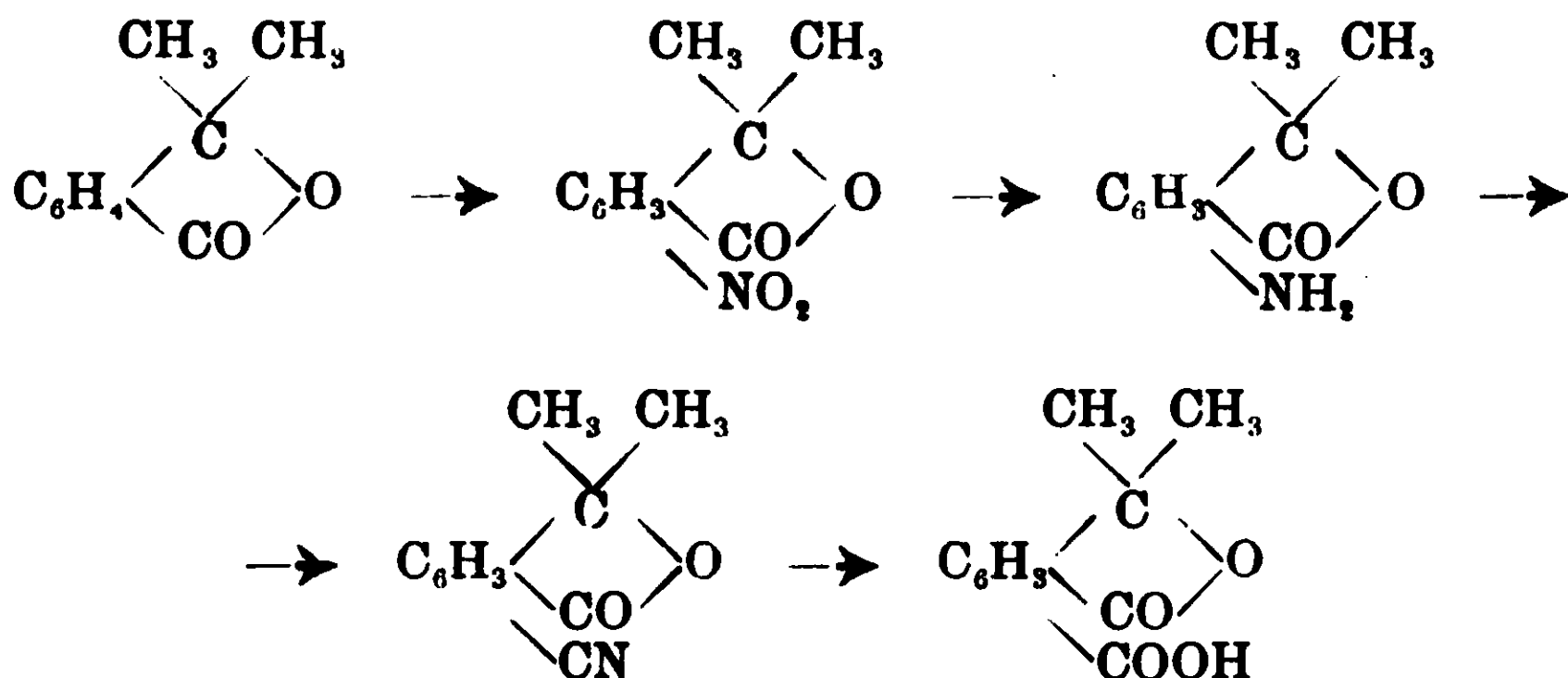
Questa esperienza negativa troncò ogni questione e dovemmo

(1) Bauer, B., *37*, 735.
(2) Gucci, Atti R. Acc. Lincei (5), *6*, I, 295 (1897).
(3) Mermod e Simonis, B., *41*, 985.

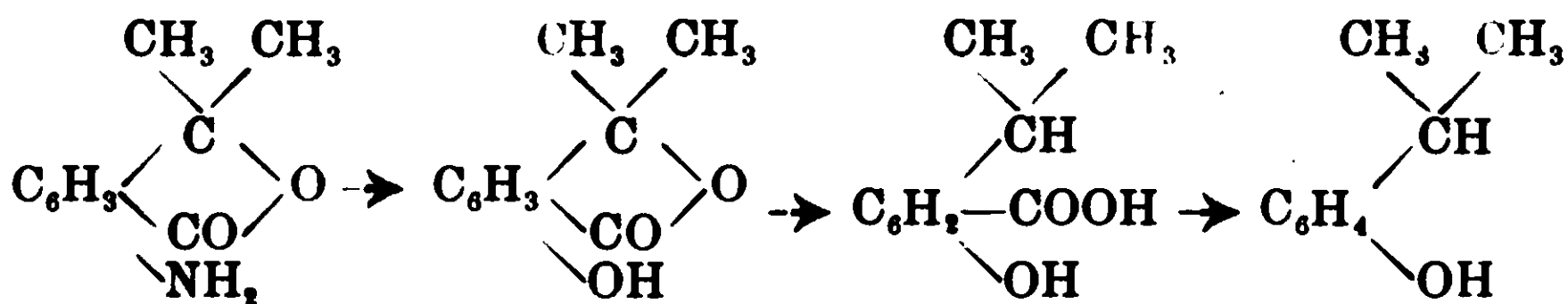
scegliere un'altra via per fare la sintesi dell'acido dimetil-ftalid-carbonico.

Ci siamo partiti perciò dalla dimetil-ftalide e l'abbiamo nitrata: trasformato poi il gruppo NO_2 in NH_2, abbiamo sostituito questo con un CN che per saponificazione si trasforma facilmente in COOH.

$$C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)_2}_{CO}\rangle O \rightarrow C_6H_3(NO_2)\langle{}^{C(CH_3)_2}_{CO}\rangle O \rightarrow C_6H_3(NH_2)\langle{}^{C(CH_3)_2}_{CO}\rangle O \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_3(CN)\langle{}^{C(CH_3)_2}_{CO}\rangle O \rightarrow C_6H_3(COOH)\langle{}^{C(CH_3)_2}_{CO}\rangle O$$

Abbiamo così ottenuto un acido dimetil-ftalid-carbonico $C_{11}H_{10}O_4$ nel quale il gruppo COOH occupa nella molecola la stessa posizione che occupa il gruppo NO_2 nella nitro-dimetil-ftalide. Dimostrata dunque la posizione del NO_2, resterà dimostrata la posizione del nuovo COOH rispetto al CO e alla catena tricarbonica della dimetil-ftalide.

Veramente noi pensammo dapprima di dare una dimostrazione sperimentale, trasformando l'amino-dimetil-ftalide in ossi-dimetil-ftalide, riducendo poi questa ad acido isopropil-ossi-benzoico e distillando infine quest'ultimo con calce per vedere se si ottiene p-isopropil-fenolo oppure o-isopropil-fenolo:

$$C_6H_3(NH_2)\langle{}^{C(CH_3)_2}_{CO}\rangle O \rightarrow C_6H_3(OH)\langle{}^{C(CH_3)_2}_{CO}\rangle O \rightarrow C_6H_2(CH(CH_3)_2)(OH)-COOH \rightarrow C_6H_4\langle{}^{CH(CH_3)_2}_{OH}$$

cioè per vedere se il gruppo NO_2 era entrato nella molecola della dimetil-ftalide in posizione para o in posizione orto alla catena tricarbonica, perchè, a priori, non era da supporsi che il gruppo NO_2 entrasse in una delle tre posizioni meta libere.

Però la riduzione della ossi-dimetil-ftalide con HI e P rosso non ci dette buoni risultati e ottenemmo soltanto piccole quantità di sostanza, tali da non poterla neppure analizzare.

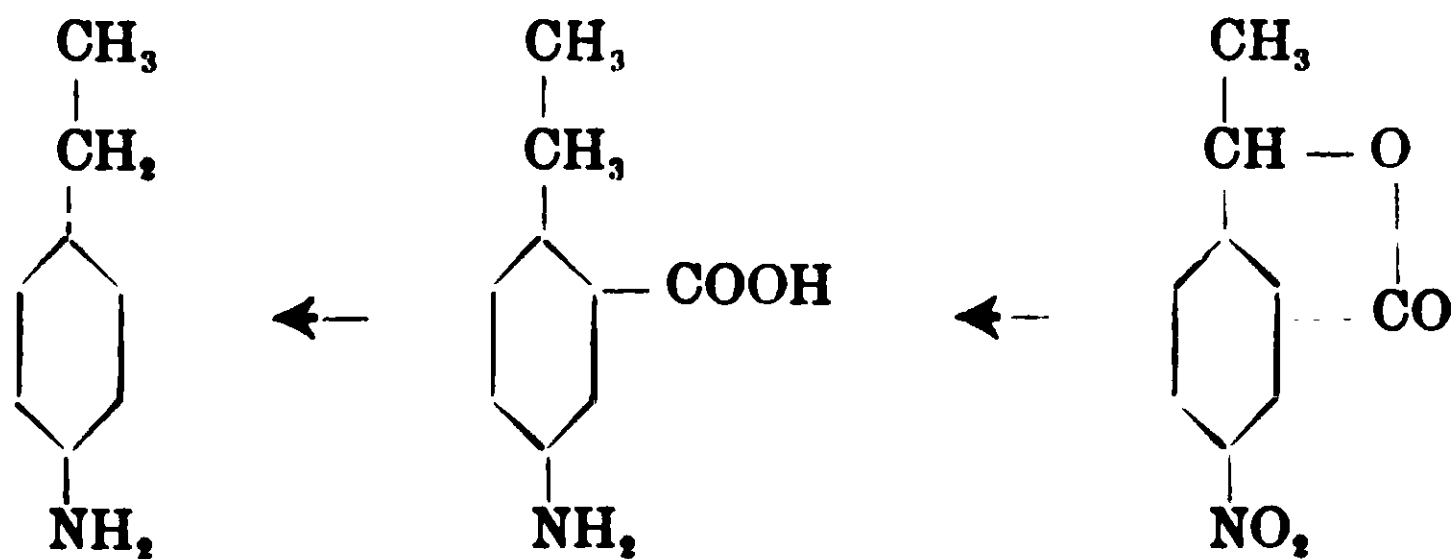
Quindi ci è mancato il modo di dimostrare sperimentalmente la costituzione del nostro acido dimetil-ftalid-carbonico.

Noi crediamo però che questa costituzione si possa considerare come dimostrata per quanto segue:

1. Per l'osservazione da noi fatta che la cian-dimetil-ftalide è molto facilmente saponificabile, ciò che prova che il gruppo CN deve stare in posizione para alla catena tricarbonica. Se il gruppo CN occupasse invece la posizione orto alla catena tricarbonica, per l'influenza storica che essa eserciterebbe, questa saponificazione dovrebbe procedere con difficoltà, come avviene nell'acido cian-cuminico descritto da uno di noi.

2. Per analogia con i seguenti fatti che si riscontrano nella letteratura chimica:

α) Nitrando la metil-ftalide. Giebe ([1]) ottenne una nitro-metil-ftalide per la quale dimostrò che il gruppo NO_2 sta in posizione para alla catena bicarbonica, perchè ridotta con HI e P ros·o dette un acido amido-etil-benzoico dal quale per distillazione con calce ottenne para-etil-anilina.

$CH_3-CH_2-C_6H_4-NH_2$ ← $CH_3-CH_2-C_6H_3(COOH)-NH_2$ ← $CH_3-CH(-O-CO-)C_6H_3-NO_2$

β) Da pochi anni inoltre Bauer ([2]) ha preparato la nitro-dietil-ftalide per nitrazione della dietil-ftalide.

La posizione para del gruppo NO_2 rispetto alla catena penta-carbonica è dimostrata, secondo Bauer ([3]) per queste ragioni:

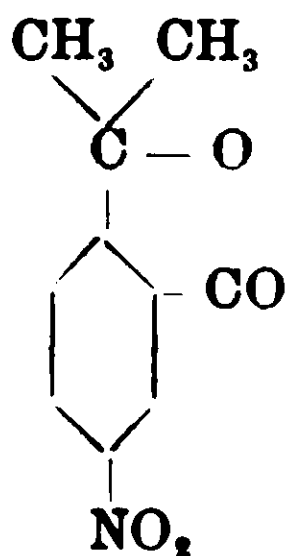
L'amino-dietil-ftalide che da essa si ottiene, dà per ossidazione un'azo-dietil-ftalide e questa per riduzione una idrazo-dietil-ftal:de.

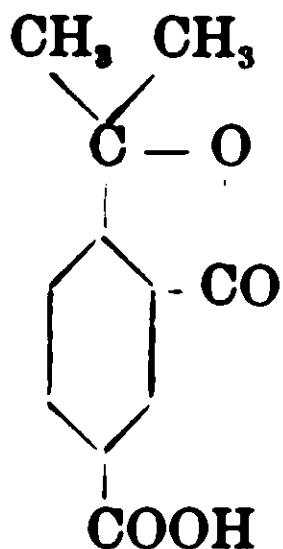
La idrazo dietil-ftalide cósì preparata, per azione degli acidi minerali concentrati, non dà alcun prodotto di trasposizione, ma

([1]) Giebe, B., *29*, 2542.
([2]) Bauer, B, *37*, 735.
([3]) Bauer, B., *41*, 504.

in parte si riduce ad ammina e in parte si ossida ad azo-dietil-ftalide, comportamento questo che è comune a quegli idrazo-composti che da ambedue le parti sono sostituiti in posizione para. Nella nitro-dietil-ftalide quindi il gruppo NO_2 deve essere in posizione para alla catena pentacarbonica perchè per altre ragioni [1] è da escludersi che sia in posizione para al CO.

Se dunque è stato dimostrato che nitrando la metil-ftalide e la dietil-ftalide, il gruppo NO_2 va in posizione para alla catena bi- o penta-carbonica, niente ci impedisce di ammettere che nitrando la dimetil-ftalide nelle stesse condizioni, si abbia una nitro-dimetil-ftalide col gruppo NO_2 in posizione para alla catena tricarbonica.

```
CH3  CH3
  \  /
   C — O
   |
  / \ - CO
 |   |
  \ /
   |
  NO2
```

All'acido dimetil-ftalid-carbonico che da questa noi abbiamo ottenuto dovrà quindi attribuirsi la formula

```
CH3  CH3
  \  /
   C — O
   |
  / \ - CO
 |   |
  \ /
   |
  COOH
```

Questo acido è in tutte le sue proprietà identico all'acido di Cannizzaro e Gucci e identico pure all'acido che uno di noi preparò dall'acido cuminico.

PARTE SPERIMENTALE.

Dimetil-ftalide. — Questo nostro prodotto di partenza fu preparato coll'elegante metodo di Bauer [2] fondato sull'uso del reat-

[1] La ossidietil-ftalide che si ottiene dall'ammina corrispondente dà acido m-ossi-benzoico per fusione con potassa.

[2] Bauer, B., *37*, 735.

tivo di Grignard. Abbiamo dato la preferenza a questo metodo perchè oltre che essere di facile esecuzione, fornisce in breve tempo la dimetil-ftalide pura e in rendita quasi quantitativa, vantaggi non indifferenti rispetto agli antichi metodi di preparazione di Kothe [1], di Gucci [2] e di Ossipow e Rjasantzeff [3].

In un ampio pallone, munito di refrigerante a ricadere e chiuso con un tubo a cloruro di calcio, si prepara la soluzione di ioduro di metil-magnesio facendo disciogliere gr. 4 di magnesio (2 atomi) in gr. 23 (2 molecole) di ioduro di metile e cc. 50 di etere anidro.

Alla soluzione così preparata si aggiunge, poco per volta e raffreddando con una corrente di acqua fredda, gr. 12 (1 molecola) di anidride ftalica polverizzata e ben secca. L'anidride ftalica si discioglie e la soluzione prende un leggero colorito giallo rossastro. Si lascia stare un'ora e poi si decompone con ghiaccio ed acido solforico diluito. Si ottiene in tal modo una soluzione acquosa limpida giallastra mentre resta alla superficie l'etere colorato in rosso.

Si estrae allora con etere ripetutamente e le soluzioni eteree riunite si decolorano con soluzione di SO_2. Fatto svaporare l'etere, resta un residuo oleoso rossastro che raffreddato e trattato poi con un po' di soluzione di carbonato sodico, diventa solido. Il prodotto così ottenuto si fa cristallizzare nell'etere di petrolio bollente. Per raffreddamento si ha la dimetil-ftalide in cristalli bianchi fusibili a 67-68° come viene descritta dai diversi chimici che l'hanno preparata.

Nelle diverse preparazioni abbiamo avuto in prodotto greggio rendite variabili fra il 70 e l'80 %, in prodotto puro circa il 50 %.

Nitro-dimetil-ftalide. — Una parte di dimetil-ftalide polverizzata si versa poco a poco in 4-5 parti di acido nitrico fumante ($d = 1,5$) contenuto in un becher: si svolgono vapori rossi e il liquido si riscalda. Dopo aver finito di aggiungere la dimetil-ftalide, si getta tutto nell'acqua: si precipita una sostanza fioccosa bianca, che, separata per filtrazione, si fa cristallizzare dall' acido acetico al 40 %: si deposita così, per raffreddamento, in aghi

[1] Kothe, A., *248*, 57.
[2] Gucci, Rend. Acc. Lincei, 1892 (II sem.), 230.
[3] Ossipow e Rjasantzeff, Bl, (3), *1*, 167.

bianchi, setacei, fusibili a 131-133°, come indica Bauer che per il primo preparò ed analizzò questo prodotto.

La rendita è teorica.

La nitro-dimetil-ftalide così preparata si discioglie un poco nell'acqua bollente e si deposita, per raffreddamento, cristallizzata in lunghi aghi, sottili, bianchi. Nell'alcool bollente si scioglie molto più facilmente e si deposita per raffreddamento in aghi bianchi. Non si scioglie nel carbonato sodico e nell'ammoniaca a freddo: si scioglie invece nell'idrato sodico a caldo e anche nell'acido cloridrico bollente. Nell'acido solforico concentrato si scioglie anche a freddo, dando una soluzione scolorata. Si scioglie in cloroformio, in etere, etere acetico e in acetone da cui cristallizza per aggiunta di acqua.

Riduzione della nitro-dimetil-ftalide con amalgama di alluminio. — Gr. 5 di nitro-dimetil-ftalide si disciolgono in 250 cc. di alcool: alla soluzione fredda si aggiungono gr. 10 di amalgama di alluminio, preparato secondo le indicazioni di Wislicenus e Kauffmann [1]. Si lascia stare per due giorni, agitando spesso e aggiungendo ogni tanto qualche goccia di acqua. Si riscalda infine a b. m. e si filtra su tela per separare l'idrato di alluminio che si è depositato. Questo idrato di alluminio restato sul filtro, si fa bollire di nuovo con alcool e si filtra. Si ripete più volte questo trattamento per portare via dall'idrato di alluminio tutto il prodotto di riduzione che vi è restato aderente Le soluzioni alcooliche vengono riunite: si fa distillare la maggior parte dell'alcool e al residuo si aggiunge un po' di acqua: si deposita allora una polvere cristallina di colore giallo dorato, dalla quale, dopo molte cristallizzazioni nell'alcool bollente, riuscimmo a separare una sostanza poco solubile nell'alcool freddo, cristallizzata in aghetti giallo aranciati, fusibili a 225-230°.

Questa sostanza è insolubile nell'acqua; solubile facilmente nell'acetone e nel nitrobenzolo anche a freddo, solubile a caldo nell'etere, nel benzolo, nell'etere acetico e nell'acido acetico.

Nella riduzione della nitro-dimetil-ftalide con amalgama di alluminio non si forma però soltanto questo prodotto: nelle acque madri della cristallizzazione dall'alcool si trovano altre sostanze

[1] Wislicenus e Kauffmann, B., *28*, 1323; J. pr. Ch., (2), *54*, 54.

gialle o scolorate, della cui separazione e identificazione non abbiamo creduto opportuno di occuparci per ora.

La sostanza giallo-aranciata fusibile a 225-230° non presenta affatto proprietà basiche: è da escludersi quindi che essa sia l'amino-dimetil-ftalide che si voleva ottenere.

Alcune analisi che di questo composto abbiamo fatte e la determinazione del peso molecolare colla crioscopia (peso molecolare trovato circa 350) ci hanno persuasi a lasciare in sospeso per ora lo studio di questa sostanza per non allontanarci dallo scopo propostoci.

Abbiamo cercato perciò di ottenere la desiderata amino-dimetil-ftalide trattando la nitro-dimetil-ftalide con altre sostanze riducenti.

Riduzione della nitro-dimetil-ftalide con cloruro stannoso ed acido cloridrico. — Si sciolgono gr. 40 di cloruro stannoso in cc. 40 di acido cloridrico e alla soluzione, scaldata a b. m., si aggiungono tutti in una volta gr. 10 di nitro-dimetil-ftalide: nel primo momento questa resta sospesa, ma dopo pochi istanti, con una vivace reazione, si discioglie completamente. La soluzione, che ha un colore giallo-chiaro, si lascia sul b. m. per un'ora o due, poi si versa in 1500 cc. di acqua bollente. Nella soluzione giallo-rossastra che in tal modo si ottiene si fa passare una corrente di H_2S a caldo, si filtra per separare il solfuro di stagno che si lava sul filtro con acqua calda: quindi si fa concentrare il liquido filtrato prima a fiamma diretta, poi a b. m. Infine si diluisce nuovamente con acqua calda e si fa passare di nuovo una corrente di H_2S. Si ripete così più volte questa noiosa operazione finchè tutto lo stagno è eliminato. Il liquido si concentra fino a incipiente cristallizzazione del cloridrato dell'ammina e si precipita allora con una soluzione satura di acetato sodico. Si deposita così una sostanza giallognola che fatta cristallizzare nell'acqua bollente con aggiunta di carbone animale, si può ottenere in cristalli fogliacei bianchi fusibili a 117°.

Per evitare l'uso dell'H_2S che è tanto incomodo, cercammo di eliminare lo stagno in qualche altro modo: e vi riuscimmo così. Dopo aver fatta la riduzione con $SnCl_2$ e HCl, si versa nell'acqua calda il prodotto della reazione e alla soluzione si aggiunge Na_2CO_3 oppure $NaHCO_3$ fino ad avere reazione leggermente alcalina. Si lascia depositare il precipitato e si sifona il liquido soprastante. Il

precipitato si lava poi più volte con acqua calda sempre sifonando il liquido perchè la filtrazione procede troppo lentamente. Tutti i liquidi riuniti si fanno svaporare a b. m. fino a incipiente cristallizzazione: per raffreddamento si deposita l'ammina cristallizzata. Dalle acque madri si può, estraendo con etere, ricavare dell'altro prodotto. Il prodotto greggio così ottenuto si fa cristallizzare dall'acqua bollente con aggiunta di carbone animale: si ha così l'ammina pura in cristalli fogliacei bianchi fusibili a 117°.

La rendita è sempre buona ed oscilla fra il 50 e il 70 %. Col metodo dell'H_2S la rendita è migliore, ma per risparmio di tempo e per comodità di lavoro noi abbiamo preferito più spesso di applicare il secondo metodo che pure ci fornisce una rendita in ammina mai inferiore al 50 %.

L'ammina ottenuta si discioglie facilmente nell'etere, nell'alcool (con fluorescenza bleu violetta) in benzolo caldo, in acido acetico, in nitrobenzolo. Nell'acqua bollente si scioglie facilmente, poco in quella fredda: onde l'acqua è il solvente più conveniente per farla cristallizzare. Non è volatile in corrente di vapore.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante: sottoposta all'analisi dette i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2681 di sost. dettero gr. 0,6655 di CO_2 e gr. 0,1401 di H_2O.

II. Gr. 0,3437 di sost. dettero gr. 0,8545 di CO_2 e gr. 0,1851 di H_2O.

III. Gr. 0,3385 di sost. dettero cc. 22,5 di N misurati a 11° e 758 mm. Donde per cento:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_{10}H_{11}O_2N$
C	67,69	67,79	—	67,79
H	5.80	5,98	—	6,21
N	—	—	7,86	7,90

La sostanza per i dati analitici che fornisce e per il suo comportamento chimico va d'accordo colla formula di una amino-dimetil-ftalide. E' insolubile, infatti, nel carbonato sodico: si discioglie però nell'idrato sodico a caldo e neutralizzando la soluzione con acido acetico si deposita inalterata. Inoltre si scioglie facilmente nell'acido cloridrico anche diluito e freddo: ma non ci siamo occupati di isolare il cloridrato e di analizzarlo.

Aggiungendo alla soluzione alcoolica concentrata dell'amino-dimetil-ftalide una soluzione alcoolica concentrata di acido picrico si deposita il PICRATO in aghetti di colore giallo citrino che si cominciano a rammollire a 192° e si fondono a 198-200°.

Acetil-derivato dell'amino-dimetil-ftalide. — Gr. 2 di amino-dimetil-ftalide si riscaldano a ricadere con gr. 4 di acetato sodico fuso e gr. 20 di anidride acetica per due ore. Si aggiunge acqua al prodotto della reazione, si riscalda per qualche minuto fino a soluzione completa, poi si fa bollire con carbone animale e si filtra. Per raffreddamento si deposita una sostanza in aghetti bianchi che fatti cristallizzare più volte nell'acqua bollente raggiunsero il punto di fusione costante 172-175°.

Sottoposta all'analisi la sostanza seccata a 100° fino a costanza di peso, si ebbero i seguenti risultati:

Gr. 0,4161 di sost. dettero cc. 21 di N misurato a 754 mm. e 12°.

Gr. 0,2847 di sost. dettero gr. 0.686 di CO_2 e gr. 0,142 di H_2O.

Donde per cento:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{12}H_{13}O_3N$
C	—	65,68	65,75
H	—	5,55	5,93
N	5,91	—	6,30

Di questa sostanza determinammo ancora il peso molecolare col metodo crioscopico usando come solvente il nitro-benzolo bollente a 209° (K = 70).

Concentrazione	0,78	1,06
Abbassamento termometrico . .	0,15°	0,33°
P. M. trovato	220	221

Il P. M calcolato per la formula $C_{12}H_{13}O_3N$ è 219.

La sostanza si scioglie facilmente nell'acqua bollente, poco in quella fredda. Si scioglie nell'alcool, nell'etere, nell'etere acetico, nel cloroformio e nell'acetone, poco nel benzolo: è insolubile in etere di petrolio.

E' bene ora far notare che se si riscalda a b. m. l'amino-dimetil-ftalide con 10 parti di anidride acetica con o senza acetato sodico, si ottiene una sostanza differente, fusibile a circa 140° me-

scolata con la sostanza sopradescritta. Poichè però abbiamo visto che è difficile separare queste due sostanze, non abbiamo creduto opportuno perder tempo a cercar di ottenere questo nuovo prodotto allo stato di purezza per analizzarlo.

Ossi-dimetil-ftalide. — Gr. 5,6 di amino-dimetil-ftalide si sciolgono in cc. 200 di acqua contenente cc. 10 di H_2SO_4. Alla soluzione raffreddata con ghiaccio, si aggiunge goccia a goccia una soluzione di gr. 2,5 di nitrito sodico sciolto in cc. 5 di acqua in modo che la temperatura del liquido da diazotarsi non passi i 5°. Dopo aver compiuta la diazotazione, si lascia stare il liquido per qualche minuto a temperatura ordinaria: così comincia le decomposizione del diazo con sviluppo di azoto. Tale decomposizione si completa poi riscaldando per qualche tempo a b. m. finchè non si ha più sviluppo di azoto. Dalla soluzione gialla ottenuta si deposita per raffreddamento un po' di ossi dimetil-ftalide; dalle acque madri per estrazione con etere se ne ricava poi una nuova quantità. Fatta cristallizzare dall'acqua bollente con carbone animale si può ottenerla in bellissimi aghi bianchi fusibili costantemente a 151-153°. Seccata a 100° fino a peso costante e sottoposta all'analisi, dette i seguenti risultati:

Gr. 0,323 di sostanza dettero gr. 0,7962 di CO_2 e gr. 0,1592 di H_2O. Donde per cento:

Trovato: C 67,21; H 5,44.

Calcolato per $C_{10}H_{10}O_3$: C 67,41; H 5,31.

La sostanza si scioglie discretamente nell'acqua fredda, più facilmente in quella bollente. E' facilmente solubile in etere, alcool, benzolo, acido acetico. E' insolubile nell'etere di petrolio. La sua soluzione acquosa dà con $FeCl_3$ una colorazione giallo-aranciata intensa.

Acetil-derivato dell'ossi-dimetil-ftalide. — Gr. 1 di ossi-dimetil-ftalide si riscaldano con gr. 2 di acetato sodico fuso e gr. 20 di anidride acetica in un palloncino munito di refrigerante a ricadere. Dopo due ore di riscaldamento, si fa distillare a pressione ridotta l'eccesso di anidride acetica, al residuo si aggiunge acqua alcalizzata con carbonato sodico e si estrae con etere. Dopo aver fatto svaporare l'etere si ha un residuo oleoso che dopo qualche tempo diventa solido. Fatto cristallizzare dall'acqua bollente con aggiunta di carbone animale, si ha in aghi bianchi fusibili a 76-78°.

Si secca nel vuoto in un essiccatore ad acido solforico fino a costanza di peso. Sottoposto all'analisi, dette i seguenti risultati:

Gr. 0,3321 di sostanza dettero gr. 0,7963 di CO_2 e gr. 0,157 di H_2O. Donde per cento:

Trovato: C 65,39; H 5,25.

Calcolato per $C_{12}H_{12}O_4$: C 65,45; H 5,45.

La sostanza si scioglie facilmente in etere, in acetone, in cloroformio, etere acetico, benzolo, alcool ed acido acetico: è insolubile nella ligroina.

Etere metilico dell'ossi-dimetil-ftalide. — In una soluzione di NaOH al 20 % si sciolgono a freddo gr. 2 di ossi-dimetil-ftalide e alla soluzione giallo-rossa che si ottiene si aggiungono 5-6 cc. di solfato dimetilico. Dopo aver agitato per qualche minuto il liquido si decolora e si deposita un olio denso che dopo qualche tempo si solidifica. Sciolto nell'acqua calda e fatto bollire con carbone animale, questo etere metilico si deposita per raffreddamento in aghetti bianchi che cominciano a rammollirsi a 92-93° e si fondono a 98-99°.

Riduzione della ossi-dimetil-ftalide. — Facemmo diversi tentativi per ridurre la ossi-dimetil-ftalide ad acido isopropil-ossi-benzoico per azione dell'acido iodidrico e fosforo rosso. Riscaldando semplicemente in un palloncino munito di refrigerante a ricadere si ottiene la sostanza inalterata.

Se si riscalda invece in tubo chiuso a 180-190° oppure a 190-200° per 2 o 3 ore o più si ottiene una sostanza resinosa dalla quale soltanto con molta fatica abbiamo potuto isolare pochi centigrammi di una sostanza bianca cristallina, cristallizzabile dal benzolo bollente e fusibile verso 200°.

Avendo ottenuto questo prodotto in tanto piccola quantità non l'abbiamo potuto purificare ulteriormente e neppure analizzare. Per i suoi caratteri sembra differente dagli acidi isopropil-ossi-benzoici conosciuti e cioè dal 3-isopropil-2-ossi-benzoico fusibile a 71-72°, dal 3-isopropil-6-ossi-benzoico fusibile a 120°, dal 4isopropil-2-ossibenzoico fusibile a 94° e dal 4-isopropil-3-ossibenzoico fusile a 141 143°.

Cian-dimetil-ftalide. — Gr. 4,75 di amino-dimetil-ftalide si sciolgono in 50 cc. di acqua e 3 cc. di HCl. A questa soluzione raffreddata internamente ed esternamente con ghiaccio si aggiunge a goccia a goccia una soluzione di gr. 2 di nitrito sodico in cc. 20

di acqua in modo che la temperatura del liquido da diazotarsi non passi i 5°. La soluzione è di color giallo-verdastro e si va intorbidando.

Mentre procede così la diazotazione, si prepara in una capsula una soluzione di gr. 5 di solfato di rame in 55 cc. di acqua e riscaldandola a b. m. sotto una buona cappa di aspirazione, vi si aggiunge poco a poco gr. 8.5 di KCN polverizzato. Dapprima si precipita il cianuro ramoso e si svolge cianogeno, poi la soluzione diventa limpida giallognola. A questa soluzione mantenuta a circa 90° si aggiunge poi poco per volta la soluzione del diazo preparata come sopra abbiamo descritto. Subito si sviluppa azoto e si precipita una sostanza nera spugnosa che, dopo una mezz'ora, si separa per filtrazione, si lava con acqua e si fa asciugare.

Facendola cristallizzare nell'alcool o nel benzolo bollente, si ha per raffreddamento una sostanza di colore giallognolo mentre nelle acque madri resta tutta la sostanza colorante nera. Dopo ripetute cristallizzazioni nell'alcool bollente si giunge ad ottenere un prodotto ben cristallizzato in aghetti giallo-chiari fusibili costantemente a 211-212°.

Questa sostanza si scioglie molto facilmente in acetone, in acido acetico e in etere acetico: è insolubile nell'acqua.

Seccata a 100° fino a costanza di peso, fu sottoposta all'analisi:

I. Gr. 0,1009 di sost. dettero gr. 0,2419 di CO_2 e gr, 0,0442 di H_2O.

II. Gr. 0,2525 di sost. dettero cc. 25 di N misurati a 17° e 755 mm.

III. Gr. 0,1799 di sost. dettero cc. 18 di N misurati a 14° e 741 mm.

Donde per cento trovato:

1) C 65.38 ; H 4.86 ; 2) N 11,35 ; 3) N 11.42.

Poichè da questi dati analitici si doveva dedurre che questa sostanza non era la cian-dimetil-ftalide, ma probabilmente un prodotto di addizione di essa con un sale (KCN?), cercammo di scinderla in maniera di isolare da essa la vera cian-dimetil-ftalide.

A questo scopo ponemmo la sostanza fusibile a 211-212° in una storta munita di collettore e la riscaldammo in un bagno di lega a 200-210° facendo passare una veloce corrente di CO_2. Si sublima così molto facilmente una sostanza in foglie scolorate (in alcuni punti giallognole) mentre si sente un forte odore che richiama alla mente quello dell'aldeide cuminica.

Raccolto tutto il prodotto della sublimazione, fu sospeso nell'acqua nella quale è insolubile e fu distillato in corrente di vapor d'acqua per portar via tutta la sostanza oleosa di odore cuminico la quale è volatile in corrente di vapore. Raccogliemmo così qualche goccia di un olio giallo chiaro che in soluzione acquosa acetica fu trattato con fenilidrazina, per vedere se veramente si trattava di aldeide cuminica. Riscaldando a b. m., ottenemmo, è vero, un prodotto da questa reazione, ma questo dopo cristallizzazione nel benzolo bollente si ha in scagliette scolorate fusibili a 126-128°. Non ne abbiamo potuto preparare tanto da analizzarlo ma dall'insieme dei suoi caratteri sembra acetil-fenilidrazina e non il fenilidrazone dell'aldeide cuminica che, com'è noto, ha il medesimo punto di fusione. La nostra sostanza si scioglie nell'acqua bollente: aggiungendo a questa soluzione una goccia di acido cloridrico, e riscaldando si sente odore di acido acetico mentre non si nota traccia del caratteristico odore dell'aldeide cuminica.

Come si vede, si poteva facilmente cadere in errore, errore non difficile a farsi perchè nel cercare di preparare i fenilidrazoni in soluzione acetica anche diluita si ottiene talvolta acetil fenilidrazina, come del resto avevano fatto notare Anderlini [1] Jaffè [2] Meisenheimer [3] ecc.

La sostanza che non si volatizza col vapor d'acqua si separa per filtrazione e poi si fa cristallizzare nell'acetone acquoso con aggiunta di carbone animale. Per raffreddamento si deposita in scaglie scolorate che si rammolliscono a 154° e si fondono a 159-160°. Dopo essiccamento a 100° fino a costanza di peso, questa sostanza fu sottoposta all'analisi.

I. Gr. 0,2405 di sost. dettero gr. 0,6238 di CO_2 e gr. 0,1054 di H_2O.

II. Gr. 0,2039 di sost. dettero cc. 13 di N misurato a 19° e 760 mm.

III. Gr. 0,1879 di sost. dettero cc. 13 di N misurato a 30° e 763 mm.

Donde per cento:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_{11}H_9O_2N$
C	70,72	—	—	70,58
H	4,86	—	—	4,81
N	—	7,30	7,50	7,48

(1) Anderlini, B., *24*, 1998.
(2) Jaffè, Z. physiol., *22*, 536.
(3) Meisenheimer, B., *41*, 1010.

La sostanza è insolubile nell'acqua, poco solubile nell'etere e nella ligroina. E' solubile nell'alcool, nel benzolo a caldo, nell'acetone, nel cloroformio, nell'etere acetico e nell'acido acetico anche a freddo. E' insolubile nel carbonato sodico, solubile nell'idrato sodico a caldo.

I dati analitici che questa sostanza fornisce e il suo comportamento chimico vanno dunque d'accordo con la formola di una cian-dimetil-ftalide.

Acido dimetil-ftalid-carbonico. — Gr. 3 di cian-dimetil-ftalide furono sciolti in 100 cc. di una soluzione alcoolica di NaOH al 20 % e la soluzione fu riscaldata a b. m. in un palloncino munito di refrigerante a ricadere. Quando lo sviluppo di ammoniaca fu cessato completamente (dopo poche ore di riscaldamento) si fece distillare tutto l'alcool e il residuo fu ripreso con acqua, nella quale si sciolse completamente. Aggiungendo acido solforico diluito alla soluzione gialla ottenuta, si precipita una sostanza leggermente gialla di aspetto cristallino.

Sciolta nell'acqua e fatta bollire con carbone animale si deposita per raffreddamento in aghi bianchi appiattiti lunghi qualche centimetro fusibili a 204-205°.

La sostanza seccata a 100° fino a peso costante fu sottoposta all'analisi.

Or. 0,2097 di sostanza dettero gr. 0,4926 di CO_2 e gr. 0,0899 di H_2O. Donde per cento:

Trovato: C 64,04; H 4,76.

Calcolato per $C_{11}H_{10}O_4$: C 64,07; H 4,85.

La sostanza si scioglie facilmente nel carbonato sodico a freddo con effervescenza.

Nell'insieme dei suoi caratteri di solubilità è identica all'acido $C_{11}H_{10}O_4$ di Cannizzaro e Gucci e identica pure al medesimo acido che da uno di noi fu preparato sinteticamente dall'acido cuminico.

Anzi mescolando un po' di questa sostanza con altrettanta di quella ottenuta dall'acido cuminico, il punto di fusione della mescolanza rimane costante a 204-205°. Alla stessa temperatura si fonde pure la mescolanza del nostro prodotto con l'acido di Cannizzaro e Gucci, un piccolo campione del quale era conservato in questo Istituto.

Inoltre riscaldando questa sostanza per 3-4 ore in tubo chiuso a 180-190° con HI e fosforo rosso si ottiene facilmente un prodotto di riduzione che cristallizzato nell'acqua bollente, si presenta come una polvere cristallina bianca fusibile a 236° come l'acido isopropil-isoftalico di Cannizzaro e Gucci e perfettamente identica al medesimo acido che uno di noi preparò dall'acido cuminico, tanto che, mescolata con esso, non ne altera affatto il punto di fusione 236°.

Etere etilico dell'acido dimetil-ftalid-carbonico. — In una soluzione alcolica concentrata di 2 gr. del nostro acido dimetil-ftalid-carbonico si fa passare una corrente di HCl secco fino a rifiuto. Si versa poi tutto in acqua contenente carbonato sodico, si separa per filtrazione la sostanza insolubile depositatasi e si fa cristallizzare nell'alcool diluito. Si ottiene così in aghetti scolorati fusibili a 105-106° identici all'etere etilico dell'acido dimetil-ftalid. carbonico di Cannizzaro e Gucci e identici al medesimo etere preparato sinteticamente da uno di noi dall'acido cuminico.

Roma, Istituto Chimico della R Università

Sull'addizione del bromo a composti non saturi.
I. Derivati allilici e propenilici del benzolo.

Nota di GINO ABATI [1]

(Giunta il 22 dicembre 1909).

Nelle mie ricerche sugli acidi idroftalici mi son già occupato delle variazioni di caratteri chimici e fisici apportate dalla diversa posizione dei gruppi olefinici rispetto ai gruppi caratteristici degli acidi ed anidridi, e tra l'altro mi è occorso di confrontare in determinate condizioni la velocità di addizione del bromo a varie anidridi isomere [2]. E poichè ogni contributo allo studio della rea

(1) Al principio di queste ricerche iniziate, limitatamente alle determinazioni sull'eugenolo ed isoeugenolo, nell'Istituto chimico-farmaceutico dell'Università di Napoli, fui aiutato dal laureando Donato Conte, ed a lui lasciai ripetere, per la sua tesi di laurea, le determinazioni di quasi tutte le altre sostanze.

(2) Gazz. chim. ital., *38*, II.

gibilità degli aggruppamenti olefinici presenta sempre dell'interesse. mi è sembrato opportuno di estendere tali ricerche ad altre serie di composti isomeri, ed in questa nota espongo i risultati avuti coi derivati allilioi e propenilici del benzolo.

Le condizioni d'esperienza sono le stesse da me usate nel lavoro sopracitato, operando sopra un miscuglio a volumi eguali di soluzioni cloroformiche $\frac{1}{100}$ molari dei composti e $\frac{1}{100}$ normale di bromo ([1]) mantenuto alla temperatura di 25°. Per quanto si operasse escludendo l'influenza della luce e con una quantità di bromo inferiore (della metà) a quella necessaria a saturare il composto nell'aggruppamento olefinico, era presumibile che, data la natura di tali composti, accanto all'addizione si svolgesse anche un processo di sostituzione del bromo nel nucleo aromatico. La velocità di sostituzione però deve essere assai piccola in confronto a quella di addizione, come si è potuto constatare sopra un composto saturo corrispondente all'eugenolo riguardo al nucleo aromatico, e cioè sopra il guaiacolo in cui per di più il bromo non può agire in quelle condizioni che come sostituente.

Dalle determinazioni risulta che la velocità di reazione è sempre maggiore per i composti a catena propenilica, e questa maggior reagibilità degli isoderivati s'accorda con le osservazioni di Angeli e di Rimini sull'azione dell'anidride nitrosa e di Balbiano sull'azione dell'acetato mercurico.

Per le misure furono senz'altro usate le sostanze fornite dalle case commerciali dopo il controllo del punto di fusione per le solide, e per le liquide dell'indice di rifrazione. Questo fu determinato col metodo della deviazione minima usando un refrattometro di Abbe dell'approssimazione di 10''.

I coefficienti della velocità di reazione furono calcolati in base all'equazione di second'ordine, prescindendo dalla complicazione del concomitante processo di sostituzione. Non si è data una rappresentazione grafica dei valori dei coefficienti in relazione al tempo trascorso, non potendo, dato il numero delle sostanze misurate, riuscir chiara in uno spazio limitato.

([1]) Il bromo fu purificato per congelamento frazionato.

Composti allilici.

Metilcavicolo. — Venne ricavato per ripetute distillazioni frazionate dall'essenza di dracuncolo fornita dalla casa Schimmel di Lipsia. Fu usata la porzione passata da 214 a 216° a 764^{mm}. L'indice di rifrazione osservato era: $n_D^{17,5} = 1.5230$ (Eykman: $n_D^{15} = 1,5244$).

Eugenolo. — Fu usato un campione di recente avuto da Kahlbaum. debolmente colorato. Indice di rifrazione osservato: $n_D^{19} = 1.5439$ Eykman: $n_D^{14,5} = 1,5439$).

Metileugenolo. — Campione recente di Kahlbaum. incoloro. Indice osservato: $n_D^{17} = 1,5383$ (Eykman: $n_D^{11} = 1,5373$).

Safrolo. — Campione recente di Kahlbaum, quasi incoloro. Indice osservato: $n_D^{14} = 1,5430$ (Eykman: $n_D^{12} = 1,5420$).

Miristicina. — Campione cortesemente favoritomi dal Prof. E. Rimini.

Apiolo. — Proveniva dalla casa Schimmel e C. e fondeva a 29°,5.

Composti propenilici.

Anetolo. — Proveniva da Kahlbaum e fondeva a 22°,5.

Isoeugenolo. — Campione recente di Kahlbaum, incoloro. Indice osservato: $n_D^{18} = 1.5785$ (Eykman: $n_D^{13} = 1,5680$).

Metilisoeugenolo. — Campione recente della casa Schuckardt. denso, un pò colorato e torbido, così che non se ne potè misurare l'indice di rifrazione collo spettrometro.

Isosafrolo. — Campione recente di Kahlbaum, quasi incoloro. Indice osservato: $n_D^{17} = 1,5746$ (Eykman: $n_D^{12} = 1,5763$).

Isomiristicina. — Sostanza cortesemente favoritami dal Prof. E Rimini. Era perfettamento bianca e fondeva a 44°.

Isoapiolo. — Fornito dalla casa Schuckardt; fondeva a 54°.

Nella prima colonna è indicato il tempo in minuti, nella seconda il numero di cm^3 di iposolfito $^N/_{200}$ usati, cioè la quantità che non ha reagito $a - x$, a essendo eguale a 10 cm^3. Nella terza colonna sono i valori calcolati secondo l'equazione $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)a}$

Derivati allilici	t'	a — x	k	*Derivati propenilici*	t'	a — x	k
Metilcavicolo	5	6,45	0.0110	Anetolo	5	0.25	0,780
	15	5,00	0,00667		15	0.20	327
	35	3.70	486		40	0,18	136
	75	2,25	459		130	0.10	076
	155	1.03	562		310	0,08	040
	315	0,40	762		540	0.05	037
	635	0,20	772		1330	0	—
	1430	0,15	459				
	2170	0.10	456				
Eugenolo	5	3,60	0,0356	Isoeugenolo	5	0.15	1,313
	15	2,15	243		10	0.10	0.990
	35	1,05	243		30	0,06	552
	75	0.35	368		60	0.04	415
	155	0.13	490		160	0	—
	315	0,06	526				
	465	0,03	715				
	1185	<0.02	—				
Metileugenolo	5	8.35	0,0397	Metilisoeugenolo	5	3 40	0,0388
	15	2,15	243		15	2.15	243
	35	1.12	227		35	1.20	210
	75	0.52	243		75	0,75	164
	155	0,24	262		195	0,12	422
	480	0,07	296		495	0	—
	595	0.05	334				
	1425	0	—				
Safrolo	5	8,00	0,00500	Isosafrolo	5	0,22	0,889
	15	6,42	372		15	0,20	327
	35	4,28	382		35	0,18	156
	75	2.25	459		100	0,12	0823
	155	0,92	637		230	0,08	0539
	315	0,35	875		490	0,05	0406
	635	0,17	911		1440	<0,02	—
	1500	0,07	946				
	1985	0,02	0,0251				

Derivati allilici	t'	a — x	k	*Derivati propenilici*	t'	a — x	k
Miristicina	5	0,27	0,721	Isomiristicina	5	0,10	1,980
	15	0,12	549		15	0,09	0,751
	35	0,10	283		35	0,08	354
	75	0,06	221		115	0.05	173
	160	0,02	312		185	0,03	180
	315	0	—		240	<0,02	—
Apiolo	5	0,80	0,230	Isoapiolo	5	0,20	0.980
	15	0,50	127		15	0,18	364
	35	0,40	0676		35	0,17	165
	75	0,35	0368		75	0,16	082
	155	0,30	0209		155	0,05	128
	315	0,18	0173		315	0	—
	635	0,08	0195				
	1303	<0,02	—				

Le misure eseguite sul guaiacolo, un campione esistente nella collezione di questo istituto, bianco e fusibile a 29°, dettero i seguenti risultati:

t'	a — x	k
5	9,20	0,00174
15	8,75	0952
55	7.40	0639
135	5,40	0631
305	2,45	101
1125	0,12	732

Rifrazione della miristicina e della isomiristicina.

In occasione delle ricerche suesposte ho voluto misurare gli indici di rifraziono della miristicina e dell'isomiristicina in soluzione alcoolica, giacchè tali sostanze, per quanto risulta dalla letteratura, non sono state oggetto di misure spettrometriche. Le rifrazioni molecolari trovate sono, calcolate secondo la fomola di Gladstone: $M_\alpha = 89,44$ per la miristicina e $M_\alpha = 92,94$ per l'isomiristicina. in perfetto accordo colla costituzione dedotta dallo studio chimico dei due isomeri.

R' indica la rifrazione speoifioa della soluzione, R quella della sostanza. D la d.spersione specifica.

Alcool assoluto :

$n_\alpha = 1,36145$ $n_D = 1.36308$ $n_\beta = 1.36765$ $n_\gamma = 1,37109$

$d_4^{12,7} = 0.7953$ $R_\alpha = 0.4545$ $R_\gamma = 0,4666$

Miristicina :

$p = 26.15\ \%$

$n_\alpha = 1,39737$ $n_D = 1,39979$ $n_\beta = 1,40619$ $n_\gamma = 1,4117$ (1)

$d_4^{13} = 0.8688$ $R'_\alpha = 0.4574$ $R'_\gamma = 0.4739$

$R_\alpha = 0,4656$ $M_\alpha = 89,44$ $D = 0.0290$

M_α calcola'a = 89.5.

Isomiristicina :

$p = 13,82\ \%$

$n_\alpha = 1,38012$ $n_D = 1,38137$ $n_\beta = 1,38822$ $n_\gamma = 1,39370$

$d_4^{20,5} = 0.8290$ $R'_\alpha = 0,4585$ $R'_\gamma = 0,4749$

$R_\alpha = 0.4838$ $M_\alpha = 92,94$ $D = 0,0430$

(1) L'indice per la riga $H\gamma$ non fu misurato direttamente perchè il liquido un po' colorato non permetteva di distinguere tale riga, fu perciò calcolato per estrapolazione in base ai valori delle righe H_α, D, e H_β secoudo la formola di Cauchy: $n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$.

Laboratorio di Chimica generale dell'Istituto di Studi Superiori, Firenze, dicembre 1909.

Studio sulle anidridi miste.

Nota di E. FERRARIO.

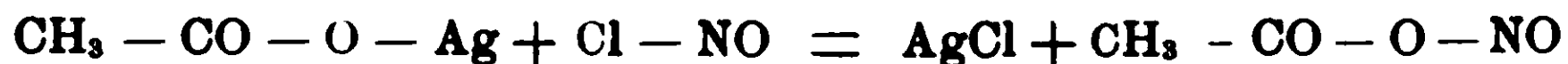
(Giunta il 23 dicembre 1909).

Le anidridi miste risultanti da acidi organici e nitroso o nitrioo erano fino a questi ultimi tempi poco conosciute. fatto dovuto alla loro poca stabilità.

I primi che abbiano pensato di ottenere le anidridi miste nitroso-organiche al fine di conoscere le loro proprietà furono i signori Francesconi e Ciaidea (1) i quali le ottennero facendo reagire il cloruro di nitrosile sui sali d'argento degli acidi organici.

Questi oomposti sono poco stabili, si decompongono facilmente ed esplodono sotto l'influenza della luce.

La reazione può esprimersi secondo lo schema seguente:

$$CH_3 - CO - O - Ag + Cl - NO = AgCl + CH_3 - CO - O - NO$$

Ma dopo il lavoro di F. Francis (2) pubblicato nel 1906 nel bollettino della Società Chimica Tedesca, ho pensato che si sarebbero potuto ottenere facilmente le anidridri nitroso-organiche servendomi del metodo adoperato da Francis nella preparazione del suo nitrato di benzoile, metodo che mi avrebbe anche dispensato dalla costruzione deil'appareochio complicato adoperato da Francesconi e Cialdea.

Già nel 1884 (3) Lachowiez facendo reagire il nitrato d'argento sul cloruro di benzoile, aveva osservato la formazione d'anidride benzoica con svolgimento d'ossigeno e d'azoto.

F. Francis riprese questo studio e mantenendo la temperatura a 15° gradi sotto zero ottenne, assieme ad un piccolo svolgimento di ossidi d'azoto, un olio pesante giallo chiaro, costituito dal nitrato di benzoile:

$$C_6H_5 - CO - Cl + AgNO_3 = AgCl + C_6H_5 - CO - O - NO_2$$

Questo composto possiede a zero un peso specifico di 1,3: scaldato prudentemente a 100° si scompone in ossigeno. ossido

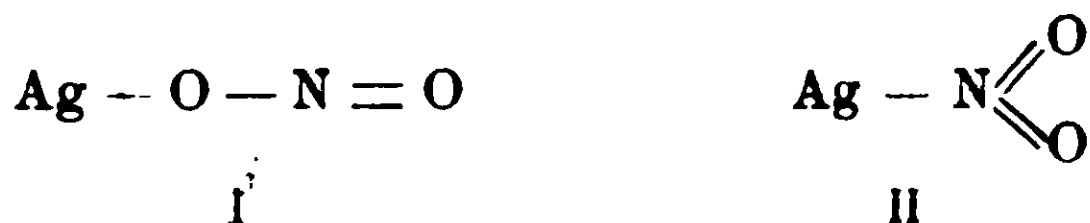
(1) G. I, *34*, 435 (1904).
(2) B., *39*, 3798.
(3) B., *17*, 1281.

d'azoto e anidride benzoica. Se s'innalza rapidamente la temperatura o se si scalda bruscamente si produce un'esplosione. Il nitrato di benzoile poi ha la proprietà di trasformarsi in acido m-nitro-benzoico: dopo sei mesi la trasposizione raggiunge il 60 %.

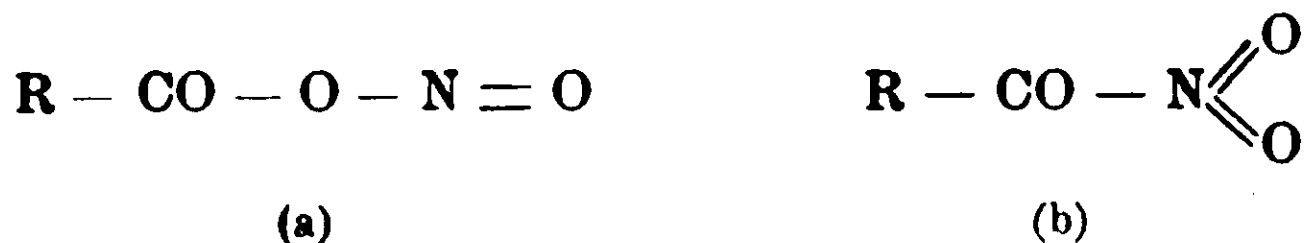
Un altro fatto importante a notarsi è il seguente: il nitrato di benzoile agendo sopra composti organici ha la proprietà di dare sopratutto derivati ortonitrati. Non bisogna tuttavia dimenticare che nel 1907 [1] A Pictet et E. Khotinsky sono riusciti a preparare il nitrato d'acetile per unione diretta dell'anidride nitrica e dell'anidride acetica. Anche questo corpo, e forse molto più del nitrato di benzoile, ha la proprietà di dare derivati orto-nitrati.

Ciò premesso è evidente che se si fosse fatto reagire sui cloruri d'acidi organici il nitrito d'argento al posto del nitrato d'argento e operando secondo certe cautele si sarebbero potute preparare molto più facilmente e senza ricorrere ad apparecchi troppo complicati le anidridi nitroso-organiche già preparate per altra via. Ed appunto in questo lavoro espongo i risultati ottenuti operando secondo questo ultimo metodo; i corpi ottenuti sembrano identici a quelli di Francesconi e Cialdea, dico sembrano, in quanto che il nitrito d'argento potendo reagire secondo le due formole tautomeriche seguenti:

$$Ag - O - N = O \qquad\qquad Ag - N\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{matrix}$$

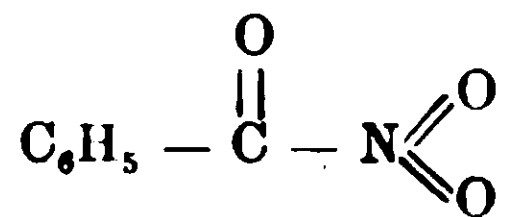
I   II

i corpi da me ottenuti possono possedere una delle due formole:

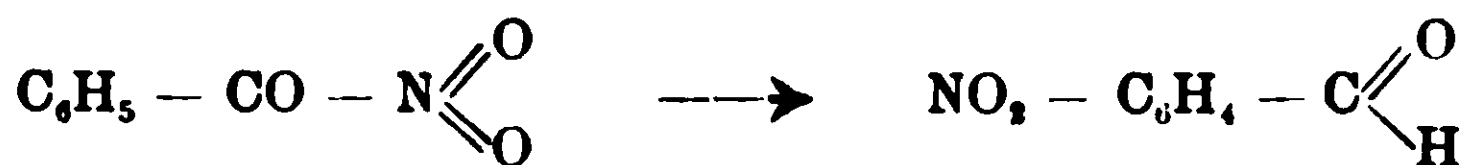
$$R - CO - O - N = O \qquad\qquad R - CO - N\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{matrix}$$

(a)   (b)

essere cioè dei composti isomeri coi derivati di Francesconi e Cialdea. Credo tuttavia che i corpi da me ottenuti siano identici a quelli di questi due ultimi chimici per le seguenti ragioni: prima di tutto posseggono le medesime proprietà fisico chimiche, per quanto sembrino un poco più stabili; in secondo luogo se avessero veramente la formola di costituzione (b) nel caso del cloruro

[1] B., *40*, 1163.

di bensoile si sarebbe dovuto ottenere un corpo corrispondente alla formola

$$C_6H_5 - \overset{\displaystyle O}{\overset{||}{C}} - N \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix}$$

il quale per una trasformazione analoga a quella del nitrato di benzoile in acido m.nitro-benzoico, avrebbe dovuto dare l'aldeide m.nitro-benzoica secondo l'equazione:

$$C_6H_5 - CO - N \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} \longrightarrow NO_2 - C_6H_4 - C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$$

Ora non avendo mai potuto osservare questo fatto ed avendo sempre trovato come prodotto di decomposizione dell'acido benzoico, è logico supporre essere le mie anidridi identiche a quelle di Francesconi e Cialdea.

PARTE SPERIMENTALE

Nitrito d'acetile.

$$CH_3 - CO - Cl + AgNO_2 = AgCl + CH_3 - CO - O - N = O$$

Per ottenere questo corpo ho operato nel modo seguente: In un palloncino di 50 cm³ di capacità si colloca del nitrito d'argento secco (1 mol. $^1/_2$) e si tappa con un turacciolo contenente due fori: in uno di questi si introduce un piccolo imbuto a robinetto, che serve per l'introduzione del cloruro d'acetile, e nell'altro un tubo di vetro piegato ad angolo retto e messo in comunicazione con un tubo contenente del cloruro di calcio. Il palloncino è poi introdotto in una miscela refrigerante in modo da ottenere dai 30 ai 40 gradi sotto zero. Si lascia quindi colare per mezzo dell'imbuto a robinetto il cloruro d'acetile (1 mol) avendo la precauzione di lasciar scendere lentamente il reattivo per modo che la reazione non sia troppo viva. Per 20 gr. di cloruro d' acetile si debbono impiegare dai venti ai trenta minuti. Quando tutto il cloruro d'acetile è stato aggiunto, si lascia la miscela a sè stessa per circa un'ora: si estrae quindi dalla miscela refrigerante il palloncino, e si distilla il prodotto della reazione in corrente di anidride carbonica (fino a 45° gradi). Si ottiene in questo modo un liquido gial-

laatro, che lasciato all'aria libera si decompone diventando verde. La decomposizione è ancora più rapida se si espone alla luce solare (fare attenzione alle esplosioni). Contrariamente a quanto affermano Francesconi e Cialdea, il nitrito d'acetile tenuto in tubi di vetro saldati alla lampada non si decompone subito ma occorre un certo tempo (dai 5 agli 8 giorni).

La determinazione di azoto offrendo una certa qual difficoltà fu operata da me nel modo seguente: quando si è certi che l'aria contenuta nel tubo a combustione è stata cacciata interamente dall'acido carbonico, si incomincia a scaldare l'ultima parte del tubo contenente una spirale di rame ridotta della lunghezza di trenta centimetri e a poco a poco ci si avvicina alla parte contenente l'ampolla. Questa non è stata chiusa alla lampada ma per mezzo della paraffina; allora quando il calore è sufficiente la paraffina fonde lasciando sortire il liquido mescolato a vapori nitrosi. Si lascia quindi evaporare l'anidride nitrosa, attendendo circa un'ora, poi si continua nel modo abituale la combustione.

Determinazione dell'azoto:

0,1884 gr. sost.; cm³ 27,2 N (t. 19; p. 714).

Calcolato per $C_2H_3O_3N$: N % 15,75; trovato: N % 15,87.

Nitrito di propionile $C_2H_5 - CO - O - N = O$

Questo corpo fu ottenuto nello stesso modo del nitrito d'acetile e cioè facendo reagire il cloruro di propionile (1 mol.) sul nitrito d'argento secco (1 mol. $^1/_2$). Per separarlo dal cloruro d'argento e dall'eccesso di nitrito, si scioglie in ligroina, e si distilla quest'ultima a pressione ridotta; meglio ancora si lascia evaporare nel vuoto. Si ottiene in questo modo un olio giallo chiaro che possiede presso a poco le stesse proprietà del nitrito d'acetile, solo è meno esplosivo ed è più stabile. Una certa quantità di questo corpo chiusa in un tubicino ha cominciato a colorarsi in verde solo dopo un mese e mezzo. Esposto alla luce solare si decompone rapidamente senza esplodere. L'analisi fu eseguita come nel caso del nitrito d'acetile ed operando con molta cautela.

Dosaggio d'azoto:

0,1764 gr. sost.; cm³ 22,8 N (t. 22; p. 705,3).

Calcolato per $C_3H_5O_3$ N: N % 13,61; trovato: N % 13,88.

Nitrito di butirrile $C_3H_7 - CO - O - N = O$

Ottenuto facendo reagire il cloruro dell'acido butirrico normale (1 mol.) sul nitrito d'argento secco (1 mol. $^3/_4$) si presenta sotto la forma di un liquido giallo, analogo agli altri nitriti, ma molto più stabile; non si può ben determinare il punto di ebollizione perchè si decompone: sembra però trovarsi tra 70 e 80°.

Dosaggio d'azoto:

Sost. gr. 0,1972; cm³ 21,8 N (t. 20; p = 711).

Calcolato per $C_4H_7O_3N$: N $^0/_0$ 11,98; trovato: N $^0/_0$ 12,09.

Nitrito di benzoile $C_6H_5 - CO - O - N = O$

Si ottiene nello stesso modo che i nitriti della serie grassa e cioè facendo reagire il cloruro di benzoile (1 mol.) sul nitrito d'argento (2 mol.) solamente in questo caso bisogna fare attenzione di ben raffreddare e di lasciare la miscela più lungamente a sè stessa. Il nitrito di benzoile non si può distillare per trasporto con anidride carbonica perchè si decompone: bisogna in questo caso ricorrere alla ligroina. Questa evaporata poi nel vuoto lascia come residuo un olio giallastro denso, facilmente decomponibile, con svolgimento di vapori rossastri. Chiuso in tubicini di vetro dopo circa un'ora si decompone colorandosi in verde; esposto un tubo alla luce questo esplode quasi istantaneamente. Come si vede il nitrito di benzoile è il più instabile dei nitriti fino ad ora preparati.

Dosaggio d'azoto:

Sost. gr. 0,1705; cm³ 14,8 N (t. 21: p = 712,1).

Calcolato per $C_7H_5O_3N$: N $^0/_0$ 9,29; trovato: N $^0/_0$ 9,44

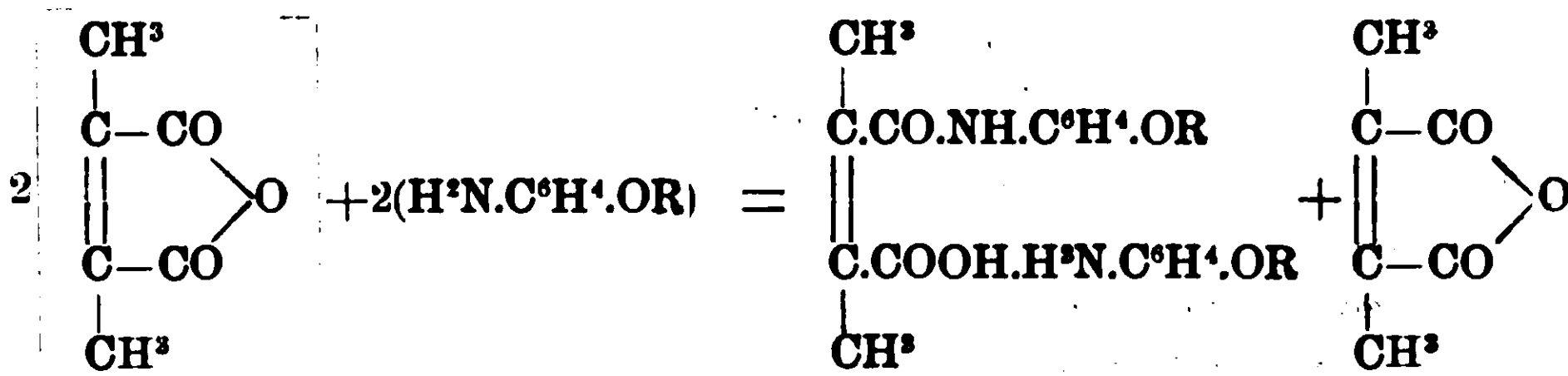
Ho lasciato per circa un mese all'oscuro un tubicino contenente del nitrito di benzoile; dopo questo tempo il contenuto era verde ed esisteva un deposito solido; aperto il tubo si sparsero subito dei vapori di ipoazotide e mi trovai in presenza di anidride benzoica. Due altri tubetti furono lasciati per circa sei mesi; passato questo tempo ne trovai uno scoppiato e circondato da un residuo solido costituito da acido benzoico; l'altro mi diede lo stesso risultato di quello lasciato circa un mese.

Una parte di nitrito di benzoile che avevo lasciato su un vetro d'orologio, nel vuoto e nell'oscurità. dopo 15 giorni era completamente convertito in anidride benzoica.

Ho voluto quindi studiare l'azione di questi nitriti sulle sostanze organiche, ma non possedendo per il momento risultati abbastanza soddisfacenti rimando ad un' altra mia pubblicazione quanto avró potuto osservare.

Ginevra, Laboratorio di Chimica Organica e Inorganica.

Errata-corrige.

A pag. 499 della prima parte del volume XL, l'equazione va corretta nel seguente modo:

$$2\left[\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C-CO \\ \| \quad\;\; \rangle O \\ C-CO \\ | \\ CH^3 \end{array}\right] + 2(H^2N.C^6H^4.OR) = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C.CO.NH.C^6H^4.OR \\ \| \\ C.COOH.H^2N.C^6H^4.OR \\ | \\ CH^3 \end{array} + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C-CO \\ \| \quad\;\; \rangle O \\ C-CO \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Direttore responsabile Prof. **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

Sopra la radioattività di materiali italiani.

Nota di R. NASINI e M. G. LEVI.

(Giunta il 26 dicembre 1909).

Avendo dovuto in molte occasioni occuparci della radioattività di prodotti solidi italiani, sia perchè la conoscenza di tale radioattività c'interessava direttamente, sia perchè indirettamente essa si riconnetteva con altre nostre ricerche chimiche e chimico-fisiche su gas e su acque, crediamo opportuno di raccogliere in una sola pubblicazione tutti i dati da noi ottenuti in epoche diverse e su materiali diversi, riunendo anche nello stesso tempo i risultati principali ottenuti da altri esperimentatori, pure su materiali italiani, in modo da offrire ai futuri studiosi di radioattività per lo meno una completa bibliografia sull'argomento.

Diciamo *per lo meno* perchè sarebbe stato più interessante e più utile, ed avremmo desiderato vivamente di farlo, il dare, oltrechè una rassegna bibliografica, anche un quadro di confronto che permettesse di paragonare tra loro i materiali italiani dal punto di vista della radioattività; ma pur troppo tale quadro di confronto riesce impossibile, o per lo meno rappresenta un tentativo pericoloso nel senso che chi vi si cimenta arrischia di perdersi in un labirinto di numeri di differente significato, difficilmente confrontabili e dai quali quindi con molti e poco fruttuosi calcoli non si possono trarre conclusioni sicure e definitive. E la ragione di tutto questo è ormai ben nota ed è stata già più volte fatta rilevare in lavori di radioattività; essa risiede nel fatto che i diversi sperimentatori non eseguiscono le misure in condizioni confrontabili, sia perchè operano con pesi differenti di sostanze diversamente stratificate, sia perchè impiegano apparecchi a differente capacità elettrica (che molte volte poi non è neanche riportata tra i dati esperimentali): chi riferisce la radioattività all'uranio metallico, chi al nitrato d'uranile, chi alla pechblenda, chi dà la dispersione in Volt per ora, chi la dà in divisioni d'una scala qualunque; e quasi tutti poi operano con pesi diversi scelti a comodo relativamente alle dimensioni dell'elettroscopio adoperato; ne consegue una notevole confusione quando si voglia metter insieme per confronto tutto il materiale raccolto. Certo almeno d'ora

in avanti sarebbe bene ohe tutti si uniformassero allo stesso metodo sperimentale e di calcolo, adoperando pesi noti di sostanza disposta in strato sottilissimo ed esprimendo la radioattività con l'intensità (misurata in Ampères) della corrente di saturazione determinata dalla sostanza stessa. Pur troppo dobbiamo anche noi condividere l'opinione già espressa in base a considerazioni analoghe alle nostre dal Prof. O. Scarpa, (¹) che cioè se non sono possibili dei confronti abbastanza esatti, le misure di radioattività eseguite su materiali diversi perdono gran parte del loro valore.

Nè di grande utilità reale per facilitare i confronti è il fatto che alcuni esperimentatori si riferiscono all'uranio metallico o a sali di uranio, o, peggio ancora, alla pechblenda, giacchè è ben difficile che campioni di uranio o di sali di uranio di diversa provenienza e dello stesso grado di purezza abbiano la stessa radioattività : e le differenze nella unità di confronto, che si adopera poi sempre in piccola quantità, portano alla loro volta differenze spesso enormi nei valori dei materiali che si esaminano. Forse si potrebbe prendere come unita di confronto, per i materiali non molto radioattivi, il fango di Battaglia che a distanza di molti anni mostra di avere una radioattività assai costante.

Noi quindi in questa nota faremo confronti soltanto in quei pochissimi casi in cui saranno possibili, limitandoci del resto a ricordare in ordine approssimativamente cronologico i risultati degli altri ed esponendo i nostri.

Facciamo notare che, come altri studiosi di radioattività fanno ed hanno fatto, anche noi nella maggior parte dei casi non approfondimmo le ricerche fino a indagare a quali elementi la radioattività fosse dovuta e ci limitammo a farlo soltanto quando una forte radioattività constatata nel materiale primo o speciali proprietà del materiale stesso ci consigliavano e ci invitavano a farlo. Si capisce che queste misure di radioattività, specialmente all'inizio degli studi sulla radioattività stessa, venivano eseguite allo scopo di vedere se si trovava qualche materiale fortemente attivo che invitasse ad un lavoro di concentrazione, e che soltanto quindi su alcuni materiali risultava conveniente di fissare l'attenzione, accon-

(¹) O. Scarpa: Sulla radioattività delle lave del Vesuvio, Rend. Acc. Lincei, 1907, p. 44, 1.

tentandosi per gli altri di conoscerne, diremo così, il valore radioattivo.

Le prime ricerche sistematiche di radioattività su prodotti solidi italiani sono dovute al Prof. G. Vicentini (1) che nel febbraio 1904 presentò all'Istituto Veneto di Scienze Lettere ed Arti una Nota preliminare sopra la radioattività dei prodotti delle sorgenti termali Euganee; la radiottività di uno di questi prodotti, e precisamente del fango di Battaglia, era stata per la prima volta constatata da Elster e Geitel (2) sopra un campione di fango esportato in Germania a scopo curativo.

Alla prima nota il Vicentini ne fece seguire altre sullo stesso argomento (3) completando lo studio. Le misure furono eseguite con apparecchi di Elster e Geitel più o meno lievemente modificati operando in generale su 18 gr. di sostanza disposta in strato sottilissimo sempre sulla stessa superficie: tutti i prodotti solidi delle sorgenti termali Euganee sono notevolmente radioattivi; la dispersione prodotta varia da 2,7 a 8,2 Volt per ora risultando massima per il fango di Montegrotto (sorgenti Cittadella). Fatta eguale ad 1 la radioattività del fango di Battaglia, si ottengono i seguenti valori per le diverse sorgenti:

TABELLA I.

Battaglia		Abano		Montegrotto		Lispida
fango	incrostazioni acqua	fango	incrostazioni acqua	sorgente Cittadella	sorgente Bernardi	
1	1.9	1,4	2,5	3.2	1	1.5-0.6

1 dgr. di nitrato di uranio = 27.

1 dgr. di uraninite di Joachimsthal = 80.

Dallo studio dell'emanazione radioattiva delle sorgenti stesse risulta trattarsi di radio.

(1) G. Vicentini: Studio della radioattività dei prodotti delle sorgenti termali Euganee, Atti Ist. Veneto di Sc. Lett. ed Arti, 1903-1904, *63*, II, p. 583.

(2) F. Elster u. H. Geitel: Ueber die radioaktiven Substanzen deren Emanation in der Bodenluft u. in der Atmosphäre enthalten sind, Phys. Zeitschr., V, II, 1904.

(3) G. Vicentini e M. Levi Da Zara: Studio sulla radioattività dei prodotti delle sorgenti termali Euganee, Atti R. Ist. Ven, Vol. *64*, 1904-05, p. 95.
G. Vicentini: Ulteriore Studio su materiali radioattivi, Ibid., Vol. *64*, p. 534.

Prendendo occasione da questi studi il Vicentini dimostrò che non c'è affatto proporzionalità tra la massa del materiale adoperato e la dispersione prodotta, e che anche lo spessore dello strato di sostanza usata esercita una notevole influenza.

Pure al 1904 risalgono le ricerche eseguite nell'Istituto del Prof. R. Nasini a Padova. G. Pellini esaminò i materiali stessi delle sorgenti termali Euganee; il materiale principalmente studiato fu il fango delle sorgenti termali d'Abano sul quale fu eseguita una concentrazione di radioattività separandone, come solfato di bario, i solfati contenuti, e trasformando poi successivamente il solfato stesso in carbonato, in cloruro, in amalgama di bario e poi di nuovo in cloruro secondo i ben noti metodi di Curie e di Marckwald: fu ottenuta realmente una concentrazione molto forte ed una nuova conferma della presenza del radio. 1 gr. di cloruro di bario ottenuto coi metodi anzidetti dopo dieci giorni dalla preparazione produceva nell'elettroscopio di Elster e Geitel una dispersione di 3000 Volt per ora mostrandosi circa 10000 volte più attivo del fango primitivo. I prodotti di concentrazione ottenuti dai fanghi Euganei sono certamente tra i più attivi ottenuti e studiati e in Italia. F. Anderlini esaminò il solfato baritico proveniente da una roccia del Vesuvio in cui era stato trovato elio e bario; e questo solfato si mostrò notevolmente radioattivo. L'Anderlini trovò anche una leggera radioattività nel residuo della sorgente delle fonti del Clitunno [1].

Anche al 1904 appartengono le misure di Martinelli e Sella [2] sulla radioattività delle pozzolane dei pressi di Roma e quelle di Martinelli su rocce pure romane [3]. Gli Autori eseguirono le misure con elettroscopio speciale operando su 20 gr. di sostanza. I valori ottenuti per la dispersione dimostrano la presenza di radiottività in tutti campioni di pozzolane romane esaminati (in numero di 40); i valori stessi oscillano tra un minimo di 0,8 Volt per $^1/_4$ d'ora e un massimo di 5,1; nelle stesse unità e con lo stesso

[1] R. Nasini: Ricerche sulla radioattività in relazione colla presenza dell'elio, Rend. R. Acc. Lincei, vol. *13*. I, pag. 217 e 367, 1904.

[2] G. Martinelli e A. Sella: Radioattività delle pozzolane dei pressi di Roma, Rend- Acc. Lincei, *13*, II, pag. 156, 1904.

[3] G. Martinelli: Radioattività di alcune rocce dei pressi di Roma, Ibid., *13*, II, pag. 441, 1904.

metodo il nitrato d'uranile dava agli Autori il valore di 2400. I materiali esaminati dal Martinelli nel secondo lavoro citato sono tufi, lave, trachiti e materiali di origine sedimentaria come marne, calcari, travertino, ecc. tutti dei pressi di Roma.

I tufi danno dispersioni varianti da 1 a 2,9, le lave da 0,6 a 1,4, le trachiti da 0,1 a 2,6; solo i materiali sedimentari si presentano quasi tutti (escluse le marne) inattivi.

A queste misure eseguite nel 1904 su materiali italiani da sperimentatori italiani [1] vanno aggiunte le misure eseguite da Elster e Geitel [2] pure nello stesso anno su materiali della Campania e della Sicilia. Queste misure sono molto importanti perchè oltre ad essere tra le prime eseguite su materiali italiani, furono anche tutte eseguite in condizioni molto ben confrontabili e con metodo ed apparecchi di misura che son divenuti poi quasi classici negli studi di radioattività. Per queste ragioni crediamo utile di riportare alcuni dati dalle Memorie dei due fisici tedeschi, dati che potranno essere assai comodi per qualche confronto:

TABELLA II.

Attività espressa in Volt per ora	Gr. 125 di sostanza
Fango di Battaglia (sorgenti Euganee)	27,6-30,3
Fango della grotta di Capri	101,8
Terra del giardino dell'Osservatorio di Catania	2,9
Micaschisto alterato — Lugano	1,8-7,8
Terra di campo — Capri	26,8
Fango dal vulcano di fango — Ischia	11,4
» » — Maccalubo-Etna	2,0
Conglomerato siliceo, alterato — Lugano . . .	5,2
Detrito dalla grotta di Capri.	2,8
Terra pozzolanica di Capri	23,3
Detrito di lava dell'Etna di Nicolosi	2,7
Humus della lava del 1889 — Etna	3,9
Deposizioni vulcaniche alterate — Capri . . .	51,7
Terra di giardino — Nicolosi	0,0
Lapilli e cenere del 1659 — Etna	1,1
Solfato d'uranio e potassio	3600
Pechblenda attivissima di Joachimsthal . . .	13000
Fango di Baden-Baden (sorgenti « Ursprung »).	3000

[1] Pure nel 1904 furono esaminati e trovati inattivi da C. Carpini i fanghi delle sorgenti termali di Acquasanta (Ascoli Piceno), Rend. R. Acc. Lincei, *13*, II, pag. 444, 1904.

[2] F. Elster u. H. Geitel: Ueber Radioaktivität von Erdarten u. Quellsedimenten. Phys. Zeitschr., V, pag. 321, 1904.

Lo studio dei materiali dell'Etna iniziato, come si vede dalla tabella precedente, da Elster e Geitel, fu poi ripreso ed esteso nel 1905 da G. T. Castorina (1); le misure relative eseguite su 125 gr. di sostanza con un elettroscopio di Elster e Geitel modificato dimostrano un'evidente attività nelle terre vulcaniche di Acireale, attività che presenta i valori più alti per le pozzolane ed i più bassi per le sabbie e i tufi sabbiosi; altre misure eseguite dallo stesso Autore su prodotti vulcanici e rocce dell'Etna dimostrano in tutti una certa attività, minima nelle rocce, media nei tufi, massima nelle terre vegetali e pozzolane. Dato il metodo di misura seguito ed il modo di esposizione dei risultati è difficile poter confrontare i dati del Castorina con quelli di altri sperimentatori. Pure al 1905 appartengono le ricerche di G. Feliciani sopra la radioattività dei fanghi delle sorgenti del Lazio (2), ricerche eseguite con elettroscopio speciale e adoperando 10 gr. di sostanza. Il Feliciani studiò alcune sorgenti calde di Civitavecchia, della Tolfa, di Canino, e altre fredde di Ferentino, di Terracina, delle paludi Pontine, di Bracciano e di Roma. Fatto il nitrato d'uranio eguale a 10000, si hanno per i diversi fanghi valori che variano da un massimo di 31 ad un minimo di 5,3; in generale, ma però con qualche eccezione, le sorgenti calde hanno un'attività maggiore di quelle fredde. Nei fanghi di Civitavecchia e di Tolfa sembrano esser contenuti torio e radio.

Nello stesso anno 1905 F. Giesel (3) pubblicò una breve nota (comunicata alla Società Chimica di Berlino nel dicembre 1904) riguardante la radioattività di alcuni prodotti di concentrazione ottenuti dal fango e dalla terra di Capri. Il Giesel partì da un fango e da una terra coltivabile di Capri ambedue producenti una dispersione di circa 30 Volt (metodo e unità di misura secondo Elster e Geitel) e operò su questi prodotti la separazione del solfato di bario trasformando poi questo in carbonato di bario coi me-

(1) G. Trovato Castorina: Sulla radioattività dei prodotti dell'Etna, Nuovo Cimento, 1905, pag. 198.

(2) C. Feliciani: Radioattività dei fanghi di diverse sorgenti minerali del Lazio, Rend. R. Acc. Lincei, *14*, II. 674, 1905.

(3) F. Giesel: Ueber das Vorkommen von Radium und radioactiven Edelerden in Fango-Schlamm und in Ackerde von Capri, Ber. d. deutsch. chem. Gesell., *38*, I, 132, 1905.

todi soliti. Da 60 kg. di fango umido il Giesel ottenne gr. 0,39 di carbonato ed inoltre gr. 0,05 di precipitato con l'ammoniaca; ambedue questi preparati e specialmente il sale di bario rendevano luminoso lo schermo al platinocianuro di bario: il Giesel ritiene sicura la presenza del radio e dell'emanio. Da 40 kg. di terra fu ottenuto inoltre un solfato di bario da cui per successivi trattamenti si arrivò a:

I. Gr. 8,9 di carbonato di bario con un'attività iniziale di 4078 Volt e di 1222 Volt dopo 3 settimane: Gr. 0,25 di ossalato delle terre rare del gruppo del cerio (molto visibile la linea del didinio) con un'attività iniziale di 94000 Volt e di 95000 dopo 3 settimane.

Gr. 1,3 di precipitato con l'ammoniaca che conteneva ancora tracce di radio con un'attività iniziale di 159000 Volt e di 194000 dopo 3 settimane.

Estraendo di nuovo la terra con un piccolo eccesso di acido cloridrico il Giesel ottenne:

II. Gr. 2,82 di carbonato di bario con attività iniziale di 13276 Volt e di 16820 dopo 3 settimane; ed estraendo infine una terza volta con grande eccesso di acido ottenne:

III. Gr. 0,15 di carbonato di bario con attività iniziale di 33000 Volt e di 192000 dopo 3 settimane.

Si vede quindi, conclude il Giesel, che l'attività del carbonato di bario I è per massima parte un'attività indotta; il carbonato II contiene più radio e massima è la quantità contenuta nel III: trasformati il I ed il II carbonato in bromuro e cristallizzato poi questo frazionatamente si ottenne un prodotto fosforescente.

Al 1905 appartengono ancora le ricerche di Th. Tommasina sopra la radioattività della lava dell'eruzione del Vesuvio del 1904 [1]. Di queste ricerche, come di tutte le altre poche posteriori riguardanti i prodotti del Vesuvio, abbiamo già fatto a suo tempo un breve cenno in una nostra pubblicazione relativa pure ai materiali Vesuviani: trattandosi però ora di uno sguardo generale a tutti i prodotti italiani torniamo ancora brevemente pure sui prodotti Vesuviani. Il Tommasina esaminò un campione di lava raccolto il 25 settembre 1904 sulla cima del cratere vesuviano, un

[1] Th. Tommasina (Genf): Die Radioactivität der Lava des letzten Vesuvausbruches (1904) Phys. Zeitschrift, *6*, 709, 1905.

altro di lava eruttata il 22 settembre 1904 ed avente all'atto della raccolta una temperatura di 980° e quattro campioni di lava pure del Vesuvio (Valle d'Inferno) eruttata il 20 settembre: riscontrò in tutti una notevole radioattività corrispondente (in condizioni sperimentali specialmente sensibili) ad una dispersione di 84 Volt per ora per 260 gr. di sostanza: anche questo valore è difficilmente confrontabile con altri. Un'ossidiana di Lipari esaminata pure dal Tommasina dimostrò una quasi insensibile attività.

Al 1906 appartengono prima di tutto le ricerche di G. Magri sopra gl'interessanti prodotti delle sorgenti dei Bagni di Lucca [1]; diciamo interessanti per la maniera in cui questi prodotti si presentano e per la radioattività loro veramente eccezionale.

Il Magri operò con un elettroscopio speciale di sua costruzione adoperando in generale 5 gr. di sostanza: fece oggetto del suo studio i fanghi che le acque termali dei Bagni di Lucca depositano nel loro percorso e nei serbatoi dove vengono raccolti: questi fanghi si presentano come fiocchi leggeri varianti dal color marrone al rosso e al giallo e, secondo il Magri stesso [2], deriverebbero da un processo idrolitico dei sali di ferro disciolti nelle acque. In questo processo si passerebbe per uno stato colloidale dell'idrato di ferro il quale verrebbe precipitato sia dai microorganismi contenuti nelle acque. sia ancora dai diversi elettroliti e dalle sostanze radioattive. Il Magri studiò i depositi di nove sorgenti facendo distinzione tra fanghi *aderenti*, che si depositano dove l'acqua scorre e che richiedono un certo sforzo per essere staccati, e *non aderenti* che si depositano soffici al fondo ove l'acqua ristagna. In generale sono più attivi i depositi *aderenti*; i valori di dispersione in Volt per ora per 5 gr. di sostanza variano da un minimo di 120 per la sorgente Bernabò ad un massimo di 1696 per il deposito *aderente* della sorgente della Villa. Gr. 0,2 di un campione di pechblenda esaminati dal Magri producevano con lo stesso apparecchio una dispersione di 1655 Volt per ora: in gene-

[1] G. Magri: Sulla radioattività dei fanghi termali depositati dalle acque degli stabilimenti dei Bagni di Lucca (Toscana), Rend. R. Acc. Lincei, *15*, I, pag. 111, 1906.

G. Magri: Id. id., Nota II, Ibid., *15*, II, 699.

[2] G. Magri: Alcune considerazioni circa l'origine delle « ocre rosse » depositate dalle acque termali dei Bagni di Lucca, Ibid., *16*, II, 400, 1907.

rale i fanghi più attivi sono quelli deposti dalle acque a più bassa temperatura. Una concentrazione di radioattività operata precipitando sistematicamente i diversi gruppi dalla soluzione cloridrica di circa 1 kg. di fango misto dimostrò come la massima attività si abbia nel precipitato del II gruppo e come l'attività stessa rimanga ancora forte nel precipitato del III ed apprezzabile nei solfati pesanti. Partendo da un campione di fango di attività 338 per 5 gr., si ottenne un precipitato del II gruppo di attività 943 (il precipitato era prevalentemente costituito da solfuro d'arsenico con tracce di piombo) ed uno del III gruppo di attività 340. Dallo studio di questi diversi prodotti e da quello dell'emanazione radioattiva delle soluzioni del fango il Magri deduce come certa la presenza del radio e del torio e come probabile quella del polonio.

Al 1906 appartengono pure i primi risultati dello studio nostro sulla radioattività della sorgente di Fiuggi, risultati comunicati preliminarmente all'Accademia dei Lincei e al VI Congresso internazionale di Chimica applicata di Roma ([1]): lo studio fu poi pubblicato più tardi per esteso nella Gazzetta chimica italiana del 1908 e vi ritorneremo quindi sopra più tardi. Ricordiamo piuttosto come appartenenti al 1906 una serie di lavori sopra la radioattività dei prodotti vesuviani della grande ultima eruzione: il più esteso di questi lavori è quello eseguito da noi ([2]) e pubblicato nei Rendiconti dell'Accademia dei Lincei; in quel lavoro poi sono riportate notizie circa ad una pubblicazione di A. Becker ([3]) e ad una di Munoz del Castillo ([4]) sullo stesso argomento ed appartenenti allo stesso anno. Tutti o quasi tutti i materiali vesuviani risultarono radioattivi sebbene in grado non molto forte; secondo

([1]) R. Nasini e M. G. Levi: Sulla radioattività della sorgente di Fiuggi, Rend. R. Acc. Lincei, *15*, pag. 307, 1906.

R. Nasini: Ricerche chimico-fisiche sull'acqua di Anticoli (Fiuggi), Atti del VI Congresso internazionale di chimica applicata, vol. VI, pag. 291, Roma, Tip. Bertero, 1907.

([2]) R. Nasini e M. G. Levi: Radioattività di alcuni prodotti vulcanici dell'ultima eruzione del Vesuvio (aprile 1906) e confronto con quella di materiali più antichi, Rend. R. Acc. Lincei, vol. *15*, II, pag. 391, 1906.

([3]) A. Becker: Die Radioaktivität von Asche u. Lava des letzten Vesuvausbruches, Ann. de Physik. 4^e^ Folge, Bd. 20, pag. 634, 1906.

([4]) Munoz del Castillo: Examen de la radioactividad de unas cenigas de la ultima erupcion del Vesubio, Ann. de la Soc. esp. de Fis. y Quimica, IV, pag. 124.

il Becker la radioattività loro è inferiore a quella della maggior parte degli strati della crosta terrestre e secondo il Becker stesso la quantità di radio contenuta nella lava sarebbe di gr. 2×10^{-11} in 1 cmc. Noi esaminammo una grande quantità di prodotti forniticì dalla cortesia del compianto Prof. V. Matteucci, allora direttore dell'Osservatorio vesuviano, e riscontrammo radioattivi senza eccezione le sabbie e i lapilli eruttati nell'aprile 1906: i valori osservati espressi nelle solite unità di Elster e Geitel oscillano tra 2 e 7 Volt per ora di dispersione: riscontrammo pure radioattive le lave di precedenti ed antiche eruzioni e specialmente attivi due campioni di tufo (11-17 Volt); inattivi invece trovammo alcuni campioni di lave coeve ed esponemmo allora, come la più semplice, l'ipotesi che tale inattività fosse temporaneamente dovuta al recente passaggio dallo stato liquido al solido. La nostra ipotesi viene confermata dal fatto che in questi prodotti riscontrati inattivi nel 1906. comparve col tempo una debole radioattività dell'ordine di grandezza di quella dei materiali di eruzione più antica [1].

Altre misure sui prodotti delle eruzioni vesuviane del 1904 e del 1906 furono eseguite nel 1906 stesso e pubblicate al principio del 1907 da O. Scarpa [2]. In quest'occasione lo Scarpa istituì anche alcuni interessanti confronti tra i diversi prodotti vulcanici italiani concludendo che, salvo le terre di Capri già da noi menzionate in questo lavoro, in generale i prodotti stessi hanno radioattività comprese tra circa un millesimo ed un mezzo decimillesimo di quella dell'uranio e che i prodotti delle vecchie eruzioni sono in generale sempre più attivi. Lo Scarpa ha potuto istituire però i suoi confronti soltanto in modo molto approssimato e col mezzo di calcoli complicati e questo in causa della non mai abbastanza deplorata disparità di metodi e di unità di misura usati dai diversi sperimentatori negli studi di radioattività.

Interessanti a proposito dei prodotti vesuviani sono le osservazioni di F. Zambonini sulla radioattività della cotunnite vesuviana [3]; questo minerale di piombo è frequentissimo fra quelli

(1) R. Nasini e M. G. Levi: Comparsa della radioattività in materiali inattivi vulcanici dell'ultima grande eruzione vesuviana, Rend. R Acc. Lincei, vol. 17, II, pag. 435, 1908.

(2) O. Scarpa: loco cit., pag. 3.

(3) F. Zambonini: Sulla radioattività della cotunnite vesuviana, Rend. Acc. Lincei, vol. 16, I, pag. 975, 1907.

che si formano nelle fumarole del Vesuvio e diversi campioni di esso (appartenenti alle eruzioni del 1872 e del 1906) esaminati dallo Zambonini risultarono attivissimi e precisamente eguali press'a poco per attività ai minerali uraniferi contenenti circa il 45 % d'uranio e un poco superiori al nitrato d'uranile. Il Zambonini avanza quindi l'ipotesi che la radioattività dei prodotti vesuviani possa dipendere, almeno in buona parte, dalla presenza in essi di quantità assai piccole di cotunnite o di altri composti di piombo da essa derivati (1).

Pure al 1907 appartengono le ricerche di G. Accolla sulla radioattività di materiali del territorio di Augusta (2). L'Accolla eseguì le misure su 30 campioni di prodotti diversi operando con 100 gr. di sostanze e con un elettroscopio del tipo Elster e Geitel modificato: posta eguale ad 1 l'attività di un tufo calcareo inattivo uranato all'1 %. quella massima trovata per una terra vegetale risulta eguale a 0.168. In generale l'attività è quindi piuttosto piccola; è massima nelle terre vegetali e argille comuni, a cui seguono poi i tufi e detriti basaltici, il calcare tenero e il tufo calcareo: i tufi e i detriti basaltici sono più attivi delle rocce basaltiche da cui derivano; le sabbie fluviali e i fanghi dei lidi marini hanno una radioattività piuttosto bassa e dello stesso ordine di grandezza (0,05-0,02); la radioattività del sale marino è trascurabile.

Al 1908 appartengono le ricerche di G. Gallo sopra le rocce del Sempione (3) e quelle nostre sui materiali dell'isola d'Ischia (4). Il Gallo studiò con un apparecchio Curie-Débiorne numerosi cam-

(1) A proposito della cotunnite vesuviana ricordiamo il lavoro eseguito da P. Rossi (Rend. Acc. Lincei, 1907, II sem., pag. 630) per indagare la natura delle sostanze radioattive presenti in questo minerale. Il Rossi studiò chimicamente e fisicamente campioni di cotunnite raccolti dallo Zambonini giungendo alla conclusione che le sostanze che attivano la cotunnite sono quelle che costituiscono la così detta attività indotta del radio a lenta evoluzione (radio-piombo) come lo dimostra sia la legge di riattivazione, sia quella di decremento dell'attività dovuta ai raggi β del RaE, e come lo conferma la presenza del polonio constatata nella cotunnite stessa: non fu constatata in modo apprezzabile la presenza del radio.

(2) G. Accolla: Sulla radioattività di alcune rocce e terre, Il Nuovo Cimento, Vol. XIII, pag. 444, 1907.

(3) G. Gallo: Radioattività di rocce della regione attraversata dalle linee di accesso al Sempione, Rend. Acc. Lincei, vol. 17, II, pag. 209, 1908.

(4) R. Nasini e M. G. Levi: Radioattività di rocce ed altri materiali dell'isola d'Ischia, ibid., vol. 17, II. pag. 432, 1908.

pioni di rocce incontrate durante la costruzione delle linee d'accesso al Sempione e precedentemente da lui studiate, assieme ai Prof. Giorgis e Sella, dal punto di vista chimico-litologico. Le misure furono eseguite su 100 gr. di sostanze e condussero al risultato che « mentre le rocce calcareo-gessose e quelle comprese in zone calcareo-scistose sono o inattive o debolmente attive, invece gli ortogneiss che per composizione chimica e per coefficiente di acidità appartengono al gruppo dei magmi granitici eruttivi » manifestano un'attività abbastanza forte che raggiunge il notevole valore di 43,2 Volt-ora per un gneiss di Preglia. La radioattività si dimostra in generale accompagnata dalla presenza di alcuni minerali, come titanite e zircone; abbastanza radioattive (27-36 Volt-ora) si mostrarono anche alcune parti fortemente piritose incontrate lungo la linea Domodossola-Iselle legate a vene di quarzo.

Il nostro studio sui materiali dell'isola d'Ischia, precedentemente citato, si ricollega con le osservazioni del Prof. Engler (¹) relativo alla forte radioattività di un'acqua termale dell'isola stessa (Lacco Ameno-sorgente Romana, bacino piccolo) che sarebbe la più attiva conosciuta (31000 Volt-ora di dispersione per 1 litro di acqua). I materiali da noi esaminati che sono principalmente trachiti, tufi e pomici, pur non manifestando radioattività fortissime, si mostrano in parte notevolmente attivi: i valori più alti si ottennero per i seguenti prodotti:

Pomice parzialmente alterata. . . . 41,3 Volt-ora per 125 gr.
Trachite esposta alle esalazioni delle
 stufe di S. Lorenzo. . . . . . 64 »
Id. id. altro campione . . . . . . 125 »

Al principio dello stesso anno 1908 appartengono pure i risultati relativi alle nostre ricerche sulla sorgente di Fiuggi presso Anticoli di Campagna (²); nell'occasione di queste ricerche, che riguardano principalmente l'acqua della celebre sorgente, ci occupammo anche della radioattività delle rocce circostanti che son costituite principalmente da un tufo vulcanico terroso di color violaceo oscuro formante due intere collinette ai lati della sor-

(¹) G. Engler u. H. Sieveking: Zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen und deren Sediment, Zeitschr. f. anorg. Chem. 53, 1, 1907.

(²) R. Nasini e M. G. Levi: Studio chimico fisico sulla sorgente di Fiuggi, Gazz. chim. ital, 1908, I. 190.

gente: la radioattività di questo tufo variante di poco da campione a campione raggiunge il valore medio di 350 Volt-ora per 125 gr. L'analisi rivelò nel tufo stesso traccie di uranio e di vanadio e molto bario; è notevole il fatto osservato che seguendo i soliti metodi e tentativi di concentrazione della radioattività, non si ebbe che una debole concentrazione nel gruppo del ferro ed in quello degli alcalino-terrosi mentre, data l'attività del prodotto iniziale, si poteva aspettarsi una concentrazione assai forte.

A completamento di questa rassegna bibliografica ricorderemo infine le ricerche di G. A. Blanc sopra la presenza del torio in alcune rocce italiane (1). Il Blanc fu indotto a queste ricerche in seguito alla constatazione (fatta con lo studio delle emanazioni) della presenza del torio nei materiali costituenti il suolo di Roma (2) e prefiggendosi lo scopo di stabilire se il torio stesso dovesse essere considerato come un fattore importante o trasourabile della radioattività della crosta terrestre. Le rocce italiane esaminate furono due sieniti di Biella e un granito di Baveno: se ne faceva la disgregazione e l'attacco con acido cloridrico, la separazione con acido solforico dei solfati insolubili e poi si praticava la precipitazione e la separazione degli idrati del III gruppo con ammoniaca; il precipitato così ottenuto veniva studiato elettroscopicamente e per confronto con quantità note di idrato di torio: era sicura l'assenza di uranio e di radio. Le sieniti di Biella risultarono contenere gr. 6 a 8×10^{-15} di torio per grammo, il granito di Baveno gr. $3{,}14 \times 10^{-15}$. Da questi risultati, confortati da altre osservazioni e considerazioni, il Blano deduce che il torio dev'esser considerato come un agente d'importanza pari se non superiore a quella del radio nella radioattività delia crosta terrestre.

Queste, per sommi capi, tutte le ricerche eseguite finora su materiali solidi italiani; forse qualche altra misura isolata, su prodotti esaminati a titolo di curiosità, potrebbe esistere, ma non se ne trovano in ogni modo tracce nei nostri giornali scientifici.

Raccogliamo ora in alcune tabelle i risultati ottenuti da noi con misure eseguite in epoche ed occasioni diverse su variati pro-

(1) G. A. Blanc: Sulla presenza di torio nelle rocce, Rend. Acc. Lincei, voi. 18, 1, pag. 241, 1909.

(2) Lo stesso: Sulla presenza del torio nel suolo a Roma, Ibid., vol. 17, I, pag. 101, 1908.

dotti solidi italiani tralasciando naturalmente i risultati ottenuti coi prodotti del Vesuvio, con quelli dell'isola d'Ischia e quelli di Fiuggi che, come già ricordammo, furono oggetto di speciali pubblicazioni. Come al solito, le misure furono eseguite con un elettroscopio a campana di Elster e Geitel avente una capacità elettrica di 14,5 cm. Per ogni prodotto diamo la dispersione in Volt-ora prodotta nell'apparecchio da 125 gr. di sostanza polverizzata e secca ed inoltre i valori in Ampères delle intensità della corrente di saturazione provocata nell'apparecchio stesso.

I.

Materiali Romani e di Napoli.

Questi materiali ci vennero forniti dalla gentilezza del Prof. G. Giorgis della Scuola d'Applicazione per gl' Ingegneri di Roma.

		Volt-ora	Ampères
1)	Tufo cava Grazioli (Agozzano-Tivoli)	38	170×10^{-15}
2)	» Monteverde (Trastevere)	36	161×10^{-15}
3)	Pozzolana Bacoli, cava Trentaremi	6,4	28×10^{-15}
4)	» S. Paolo, cava Barilai	56,5	252×10^{-15}
5)	» cava Vaselli ai Cessati Spiriti (via S. Giovanni)	42	188×10^{-15}
6)	» S. Paolo, cava ing. Botti (via Laurentina)	53	237×10^{-15}
7)	» cava Acqua Bulicante (via Prenestina)	76	340×10^{-15}
8)	» Torre del Greco, cava Bassano	3,8	17×10^{-15}
9)	» di Procida	9,5	42×10^{-15}
10)	Fango di Stigliano	22,1	98×10^{-15}

II.

Materiali toscani.

Questi materiali furono per massima parte procurati da uno di noi (Nasini); quelli dell'isola di Montecristo ci vennero cortesemente inviati dall'Amministrazione della Casa Reale per ordine diretto di S. M. il Re. Essi presentavano speciale interesse per la presenza intraveduta in materiali dell'isola stessa dal Prof. G. Ro-

ster ([1]) di tracce di uranite che, come è noto, è fosfato di uranio e di rame.

	Volt-ora	Ampères
11) Trachite di Monte Amiata	19	85×10^{-15}
12) Tufo di Monte Amiata	45	201×10^{-15}
13) Terra gialla (Aroidosso)	16	71×10^{-15}
14) Granito di Gavorrano	inattivo	—
15) Basalto di Radicofani campione I. . .	9,1	$40{,}7 \times 10^{-15}$
16) » » » II. . .	6	26.8×10^{-15}
17) » » » III. . .	3.3	14×10^{-15}
18) Scoria vulcanica di Radicofani spugnosa .	15.6	70×10^{-15}
19) *Larderello* — Fango del lagone della Venella	inattivo	—
20) » — terra di trivellazione raccolta a 60 m. di profondità . . .	»	—
21) » — fango del lagone di S. Paolina	»	—
22) *Serrazzano* — fango conserva di S. Neri.	7	31×10^{-15}
23) *Sasso* — fango del lagone S. Corinna .	3	$13{,}4 \times 10^{-15}$
24) *Castelnuovo* — fango del lag. del Palazzo	3	13.4×10^{-15}
25) » — terra S. Bernardino . .	1.4	6×10^{-15}
26) *Monterotondo* — fango del lag. Cerchiaio	1	4.4×10^{-15}
27) *Lustignano* — » » della Ciuca	1,9	8×10^{-15}
28) Granito *d'Elba* normale (I campione) .	3	$13{,}4 \times 10^{-15}$
29) » » » (II » .	1	4.4×10^{-15}
30) » » con polluce amorfo . .	0,7	3.1×10^{-15}
31) » » tormalinifero	inattivo	—
32) » » di concia.	12.6	56×10^{-15}
33) » » tormalinifero con inclusioni rosse	2,4	$10{,}7 \times 10^{-15}$
34) Granito di *Montecristo* rossastro . . .	15	67×10^{-15}
35) » con tracce di sostanze verdi . .	10,5	47×10^{-15}
36) » a struttura porfirica ([2])	7.6	34×10^{-15}

([1]) Boll. R. Comitato geologico, anno 1876, pag. 317.

([2]) Questo granito contiene rame e tracce di uranio; vedi a tale proposito: R. Nasini e F. Ageno, « Sulla presenza dell'uranio in rocce italiane » (Rend. Acc. Lincei, 1909).

	Volt-ora	Ampères
37) Granito a struttura compatta	1	$4,4 \times 10^{-15}$
38) » metamorfico per contatto . . .	12,9	$57,7 \times 10^{-15}$
39) Precipitato d'idrati del III Gr. ottenuto dalla soluz. cloridrica del granito N. 32 . .	409	1830×10^{-15}

III.

Materiali di Ticchiena.

Questi materiali ci vennero procurati e opportunamente scelti dal comm. ing. Casalini presidente della Società Fiuggi: il loro esame c'interessava moltissimo perchè pare che dall'antico vulcano di Ticchiena degli Ernici abbiano origine i tufi della sorgente di Fiuggi, che, come accennammo più addietro, furono oggetto di un nostro studio particolare e che sono molto radioattivi.

	Volt-ora	Ampères
40) Tufo sotto un ponte della strada di Ticchiena	170	$760,8 \times 10^{-15}$
41) » della campagna vicina	125	559×10^{-15}
42) Ammasso pomiceo conglobato nel tufo a m. 1,50 di profondità	28	125×10^{-15}
43) Materiale argilloso color lava.	55	246×10^{-15}
44) Ciottoli di scorie della cava di Ticchiena	14	$62,6 \times 10^{-15}$
45) » » »	38	170×10^{-15}
46) Scheggia di lava.	8.6	$38,4 \times 10^{-15}$
47) Terra di Fiuggi scavata a 1 m. di profondità sotto il materiale alluvionale . .	290	$129.8 + 10^{-15}$

IV.

Materiali di Viterbo (Monti Cimini).

Dobbiamo questi materiali colle indicazioni relative alla gentilezza del chiarissimo Prof. L. Fantappiè.

48) Blocco feldispat. con ossidiana - Fagianello	5	22.3×10^{-15}
49) » » - loc. Farine	5,6	$24,7 \times 10^{-15}$
50) » pirossenico largamente vetrificato - loc. Campolongo.	44	197×10^{-15}

	Volt-ora	Ampères
51) Blocco feldispat. loc. fianchi N-OV del vulcano di Vico	82	367×10^{-15}
52) Ciminite scoriacea con jalite — loc. colata della quercia	3,1	13.5×10^{-15}
53) Petrisco scoriaceo — recinto Vicano, fianchi N-OV al confine della « maochia dell'ospedale »	135	604×10^{-15}
54) Blocco micaceo con feldispato — loc. Piaggia sotto le Carcarelle.	inattivo	—
55) » feldispatico con ossidiana — loc. strada Corta bagni . . .	6	$26,8 \times 10^{-15}$
56) » » — Monte S. Valentino presso il Cimino . .	4,7	21×10^{-15}
57) Blocchetto costituito quasi interamente da ossidiana — Vallalta presso S. Martino	15,3	68.4×10^{-15}
58) Diabase con geode di calcite — Cava Ravizza presso Orvieto.	48,5	217×10^{-15}
59) Sanidini del Monte S. Valentino nei Cimini	inattivi	--

Per quanto riguarda i risultati esposti, segnaliamo prima di tutto la notevole radioattività delle pozzolane di Roma, notevole anche rispetto a quella assai più debole delle pozzolane di Napoli: l'attività trovata da noi si vede, anche con un grossolano confronto, essere in buon accordo con quella riscontrata nelle pozzolane stesse da Martinelli e Sella (vedi pag. 6) e potrebbe forse stare anche in relazione con i risultati di Blanc sulla presenza del torio nel suolo di Roma.

Per quanto riguarda i materiali toscani, segnaliamo prima di tutto la notevole attività del tufo e della trachite del Monte Amiata, ma più specialmente richiamiamo l'attenzione sui valori trovati per i materiali della regione dei soffioni boraciferi, per quelli dell'isola d'Elba e di Montecristo. Per quanto riguarda la regione boraficera che è caratterizzata da così forte radioattività nei gas e da attività invece debolissima o nulla nei prodotti solidi, abbiamo già fatte a tuo tempo alcune considerazioni (1) os-

(1) Vedi: R. Nasini, F. Anderlini e M. G. Levi: Sulla radioattività dei soffioni boraciferi della Toscana ecc., Gazz. chim. ital., 1907, p. 218.

R. Nasini: I soffioni boraciferi e l'industria dell'acido borico in Toscana, atti del VI Congr. intern. di chim. applic., Vol.I, pag. 554, 1907.

R. Nasini: Sull'origine dell'acido borico nei soffioni della Toscana, Gazz. chim. ital., 1908, I., p. 598.

servando come sia possibile, dal punto di vista chimico-fisico, attribuire ai graniti radioattivi della regione Elbana l'origine della radioattività dei gas dei soffioni e come quest'idea non contraddica anche a recenti ipotesi sull'origine geologica dei soffioni stessi. Per quanto riguarda i graniti di Montecristo è evidente, che sia la notevole attività loro, sia la concentrazione dell'attività stessa nel gruppo del ferro, sta in relazione con la constatata presenza dell'uranio.

Speciale interesse presenta per noi la assai notevole radioattività presentata dai materiali di Ticchiena, la quale sta in buon accordo con la forte radioattività dei tufi di Fiuggi che dall' antico vulcano di Ticchiena sembrano aver origine.

E' infine anche interessante la forte radioattività presentata da alcuni prodotti Vulcanici dei Monti Cimini.

Se diamo uno sguardo complessivo a tutti i prodotti solidi italiani studiati finora, è facile constatare che i prodotti più interessanti dal punto di vista della fortissima radioattività sono quelli delle sorgenti termali di Lucca studiati dal Magri (pag. 12) ed è veramente un peccato che quei fanghi, la cui attività è addirittura dell'ordine di grandezza di quella della pechblenda, si trovino in così piccole quantità da non permettere un tentativo di concentrazione su scala un pò vasta.

I fanghi studiati dal Magri superano per attività anche il fango eccezionalmente attivo della sorgente « Ursprung » di Baden-Baden studiato da Elster e Geitel (Vedi pag. 105). Occupano indubbiamente il primo posto per valore di radioattività tra le rocce italiane vere e proprie e disponibili in forti quantità, i tufi di Fiuggi studiati da noi (pag. 112) e la cui attività è più che 10 volte quella dei fanghi di Battaglia e $^{1}/_{40}$ di quella della più attiva pechblenda (Vedi tabella pag. 112); se non che, come già accennammo più addietro e come discutemmo estesamente a suo tempo, questa forte radioattività va attribuita a diversi elementi radioattivi presenti e si suddivide tra questi quando si tenta una concentrazione, in modo che non si arriva mai a prodotti così concentrati come sarebbe da aspettarsi.

Quello che non si ottiene coi tufi di Fiuggi, si ottiene invece e l'ottennero rispettivamente Giesel da un lato e Nasini e Pellini dall'altro, con le terre di Capri e coi fanghi delle sorgenti ter-

mali Euganee (Vedi pag. 106 e 104): il prodotto più attivo ottenuto da queste ultime presenterebbe un'attività ohe è 30 volte quella della peehblenda e pare indubbiamente un prodotto radifero; i prodotti invece più attivi ottenuti dalle terre di Capri sono prodotti toriferi oon attività circa 4000 volte più grandi di quella della peehblenda. Indubbiamente questi prodotti sono tra i più attivi prodotti di concentrazione che sieno mai stati ottenuti.

All'ordine di attività dei prodotti delle sorgenti termali Euganee appartengono (o sono di poco superiori) le pozzolane di Roma, i materiali dell'isola d'Ischia, tranne un campione eccezionalmente più attivo, i materiali di Viterbo (pure con qualche eccezione) ed alcuni ortogneiss e rocce piritose delle linee d'accesso al Sempione. Indubbiamente molti e molti materiali italiani meritano d'essere presi in esame e molti di quelli già esaminati meriterebbero ulteriori indagini e studi: quello che poi sarebbe assolutamente necessario è che gli studi e le misure venissero eseguite in modo da poter facilmente ed esattamente confrontare i risultati ottenuti; su questo punto crediamo di non insistere mai abbastanza. Bisognerebbe ohe d'ora in avanti le misure venissero sempre fatte con apparecchi di capacità elettrica nota in modo da poter dare i valori in Ampères delle correnti di saturazione; la più semplice sarebbe forse che tutti operassero con l'elettroscopio a campana di Elster e Geitei che ha all'incirca sempre la stessa capacità e dove con facilità si possono stratificare le sostanze sempre nello stesso modo nel piatto di zinco. Anche il peso di 125 gr. scelto da Elster e Geitel, e poi da molti conservato, può andare per quel determinato apparecchio. Quando non si potesse soddisfare a queste condizioni, il meglio sarebbe di fare un confronto con pesi eguali e stratificati sottilmente in egual superficie delle sostanze in esame e di una sostanza radiottiva scelta come campione: e questo è il metodo che è stato finora seguito dai più, soltanto si presero oome campioni sostanze che non hanno attività costante; lo stesso uranio metallico a seconda della provenienza è attivo in gradi sensibilmente diversi. Noi crederemmo di poter con fiducia proporre come sostanza campione il fango di Battaglia polverizzato e seocato al sole; si tratta di sostanza facile ed economica a procurarsi e che, esaminata da Elster e Geitel e poi da noi ripetutamente in epoche diverse, manifestò un'attività molto costante:

125 gr. danno 29-30 Volt di dispersione per ora. In un modo o in nn altro, certo le misure vanno rese confrontabili se si vuole che gli studi di radioattività indirizzati in questo senso, approdino realmente a qualche risultato generale.

APPENDICE

Sulla radioattività di gas e di acque Italiane.

Crediamo utile di accennare in quest'occasione, per completare la bibliografia sulla radioattività di prodotti italiani, anche alle ricerche eseguite finora su acque e su prodotti gassosi italiani. Facciamo a questi propositi soltanto brevi cenni bibliografici limitandoci ai lavori più sistematici e più completi pubblicati finora: dobbiamo necessariamente trascurare quei pochi dati sulla radioattività di acque che possono esser sparsi isolatamente in lavori analitici, o di natura analoga, o che possono figurare nelle etichette di bottiglie di acque minerali e negli opuscoli ad esse relativi.

Acque.

1. G. Engler e H. Sieveking: Zur Kenntniss der Mineraiquellen und deren Sedimento (1).

Gli autori esaminarono col loro « fontactoscopio » molte acque italiane e precisamente le sorgenti: di Abano e Battaglia presso Padova, di Aqui in Piemonte, di Castellammare, di Napoli città, di Bagnoli e Agnano presso Napoli, di Pozzuoli, dell'isola d'Ischia, di Fiuggi, confrontarono i valori ottenuti per queste sorgenti con moltissime altro sorgenti non italiane da loro stessi esaminate. Le sorgenti termali presentano la massima attività: la più radioattiva delle acque minerali conosciute risulta quella delle terme « Regina Isabella » a Lacco Ameno nell'isola d' Ischia (antica sorgente Romana - bacino piccolo) che presenta un valore di dispersione di circa 31000 Volt per litro; seguono a forte distanza l'acqua acidula di Castellammare (1876 Volt) e l'acqua di Fiuggi (1630 Volt). L'acqua di Lacco Ameno è avvicinata per radioattività soltanto dall'acqua della « Grabenbäckerquelle » di Bad Gastein (ca. 12000 Volt).

(1) Loco citato.

2. R. Martini: Emanazione radioattiva delle acque termali di Pré-S.t Didier in Val d'Aosta ([1]).

Si tratta di studio fisico sulla natura dell'emanazione e si conclude che è emanazione di radio.

3. G. Ercolini: Sulla radioattività delle sorgenti minerali delle nuove terme di Montecatini ([2]).

La massima attività, misurata con un fontactoscopio di Engler risultò per la sorgente Giulia di 280 Volt ora per 1 litro; si tratta di emanazione di radio.

4. R. Nasini e M. G. Levi: Studio chimico-fisico sulla sorgente di Fiuggi ([3]).

La forte radioattività dell'acqua è dovuta ad emanazione di radio.

Gas ed emanazioni gassose diverse.

1. G. Vincentini e R. Alpago: Studio sulla radioattività dei prodotti delle sorgenti termali Euganee ([4]).

Gli autori studiano la forte radioattività dei gas di Abano e di Battaglia e concludono che è dovuta ad emanazione di radio; la forte attività dei gas di Abano era stata constatata fin dal Maggio 1904 da Vincentini e Levi Da Zara e confermata poi nell'ottobre 1904 da R. Nasini.

2. R. Nasini, F. Anderlini e M. G. Levi: Sulla radioattività dei soffioni boraciferi della Toscana e sulla quantità di emanazione in essi contenuta ([5]).

Tutti i gas dei soffioni boraciferi sono assai attivi; nell'elettroscopio a campana di Elster e Geitel producono dispersioni da 500 a 20000 Volt per ora; con facilità si può concentrare l'attività fino ad aver prodotti che disperdono 200000 Volt per ora; si tratta di emanazione di radio.

3. A. Battelli, A. Occhialini e S. Chella: Studi di radioattività ([6]).

Gli autori studiano i gas emananti dalle acque di S. Giuliano (Pisa) che sono fortemente radioattivi; la radioattività non sembra

([1]) Atti R. Ist. Veneto, 1906-07, pag. 595.
([2]) Ann. Soc. chim. Milano, Vol. XIII, fasc. 3 e 4, 1907.
([3]) Loco citato.
([4]) Atti R. Istituto Veneto, tomo 64, pag. 1187, 1904-905.
([5]) Rend. R. Acc. Lincei, Vol. 14, II, pag. 70, 1905.
([6]) Ibid., vol. 15, II, pag. 262, 1906.

dovuta a solo radio: 10 litri di gas introdotti nella campana di un elettroscopio di Exner producono una dispersione di 12000 Volt per ora.

4. C. Bella: Sulla radioattività dei prodotti gassosi Etnei [1].

I gas delle fumarole dell'Etna producono in un elettroscopio a campana di Elster e Geitel una dispersione di 70 Volt-ora; meno radioattivi sono i gas della Salinella di Paternò; in ambedue i casi si tratta di emanazione di radio.

5. R. Nasini e M. G. Levi: Radioattività di alcune emanazioni gassose italiane [2]. Furono esaminate tredici sorgenti gassose in regioni diverse; i gas più attivi sono sempre quelli di Abano (82000 Volt-ora), seguono quelli dei soffioni boraciferi (loco citato) i gas della grotta del Cane presso Napoli (5400 Volt), quelli dei soffioni di Trequanda (Siena 2200 Volt) e poi, all'incirca con gli stessi valori di dispersione, (400-500) i gas delle terme di Casciana, quelli dei pozzi di Salsomaggiore e quelli delle acque Albule di Tivoli.

Pisa, Istituto di chimica generale della R. Università, dicembre 1909.

Azione dell'idrossilammina sui nitrosocloruri e nitrosati.

II. Orto-idrossilamminossima dell'α-pinene.

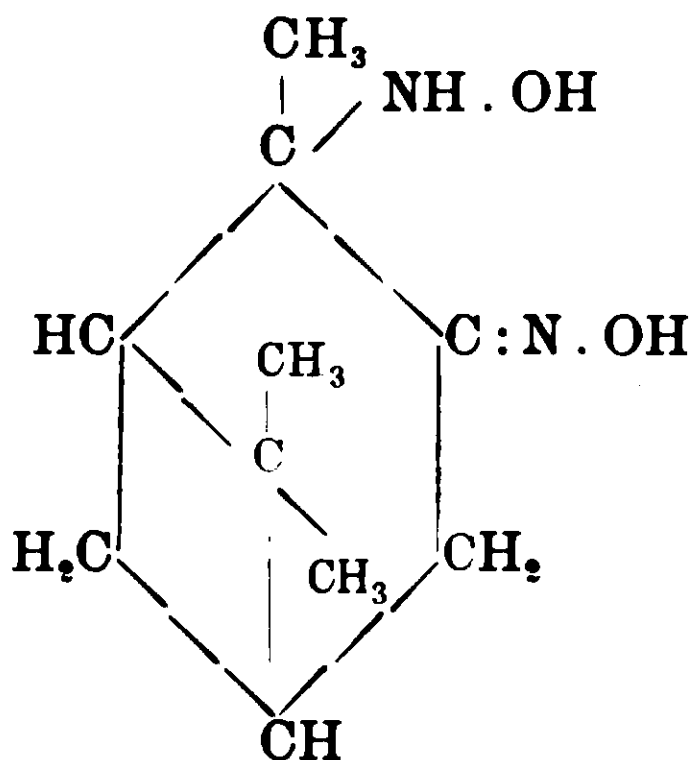
Nota di GUIDO CUSMANO.

(Giunta il 9 gennaio 1910).

In una Nota precedente [3], descrivendo le due idrossilamminossime α-β, ottenute per azione dell'idrossilammina sui bisnitrosocloruri del d-limonene, ho messo in rilievo come esse si comportino in modo assai diverso dalle ordinarie idrossilamminossime α-γ. Difatti, mentre in tali corpi il gruppo ossamminico si può facilmente ossidare a gruppo nitroso, reagisce con l'acido nitroso, trasformandosi in isonitramminico e con le aldeidi, dando derivati aldeidici, ecc., nelle idrossilamminossime del limonene ora rammentate, non si presta affatto a tali reazioni. Inoltre, le idrossilamminossime stesse,

(1) Nuovo Cimento, 1907, fasc, giugno.
(2) Rend. R. Acc. Lincei, vol. 17, II, pag. 551, 1908.
(3) Gazz. chim. ital., *40*, I, 602

per azione degli alcali si cambiano rapidamente nel sale di un isomero colorato in giallo e di comportamento tutto speciale. Il nuovo composto precipita dalle soluzioni alcaline mediante l'acido carbonico, possiede lo stesso peso molecolare delle idrossilamminossime, ma, pur conservandone la solubilità negli alcali e negli acidi, non riduce più il liquido di Fehling e dà la reazione di Liebermann. Però, sotto l'azione prolungata degli acidi minerali e dell'acido ossalico, si trasforma nelle originarie idrossilamminossime.

Allo scopo di spiegare il comportamento di queste, di determinare la costituzione del loro isomero e i rapporti reciproci, ho intrapreso uno studio diretto sull'isomero stesso e, inoltre, ho ricercato altre idrossilamminossime α-β, per vedere se esse ripetano il comportamento di quelle del limonene. Pertanto, com'è esposto nella presente Nota, partendo dal bisnitrosocloruro dell'α-pinene, ho preparato una nuova idrossilamminossima α-β, a cui, evidentemente, appartiene la formola:

Ma lo studio di questo composto, mi ha dato per risultato che, almeno nelle ordinarie condizioni, esso reagisce nel modo normale, cioè come le idrossilamminossime α-γ sin qui conosciute; dimodochè rimane sempre singolare e da spiegare il comportamento delle idrossilamminossime α-β del limonene.

PARTE SPERIMENTALE.

Orto-idrossilamminossima dell'α-pinene.

Finora sul bisnitrosocloruro inattivo dell'α-pinene era stata sperimentata l'azione delle ammine grasse, dell'anilina, della ben-

zilammina, piperidina [1] e dell'ammoniaca e si era notato che alcune di tali basi reagiscono, ripristinando i-pinene, altre, asportando acido cloridrico, altre, infine, sostituendo il cloro con i loro radicali. L'idrossilammina, come qui sarà detto reagisce principalmente sostituendo il cloro con il gruppo ossamminico.

L'idrossilamminossima α-β inattiva del pinene si ottiene allo stato libero e di cloridrato, facendo agire l'idrossilammina sul bisnitroso cloruro, nelle stesse condizioni da me descritte, per la preparazione degli analoghi derivati del d-limonene [2].

Gr. 55 (1 mol.) del nitrosocloruro, preparato con il processo da O. Wallach [3], si sospendono in una soluzione di circa $^3/_4$ di litro d'alcool metilico ed etere assoluti e a parti eguali, contenente due mol. d'idrossilammina (da g. 37,7 di cloridrato e g. 12,57 di sodio sciolti in alcool) e si riscalda su b. m. In poco più d'un'ora la reazione è compiuta: il nitrosocloruro si discioglie totalmente e a esso si sostituisce un piccolo precipitato di cloridrato d'idrossilammina. Allora, distillata la maggior parte del solvente a b. m. e scacciato il rimanente nel vuoto, si ha un residuo solido bianco, che si riprende con po' d'etere e si raccoglie alla pompa. Esso è costituito da un miscuglio della base libera ricercata, del suo cloridrato e di cloridrato d'idrossilammina. Il liquido filtrato, dopo l'evaporazione del solvente, lascia un olio denso, dal quale, peró, dopo breve tempo, si separa ancora il miscuglio cristallino sudetto, che si libera dalla parte oleosa, mediante succhiamento alla pompa. Per ottenere l'idrossilamminossima libera, il modo più spiccio è lavare questi precipitati cristallini con acqua, la quale discioglie solamente i cloridrati. Dalle soluzioni dei sali, di reazione acida, si mette poi in libertà la idrossilamminossima, mediante carbonato sodico.

L'olio su ricordato si lava a sua volta con acqua, a cui cede ancora una piccola quantità del sale della base stessa, e si sottopone alla distillazione al vapor d'acqua. Passano una piccola quantità d'un olio d'odore di trementina e una sostanza ben cristallizzata che fonde, dopo purificazione, a 92° circa. Rimangono indietro una resina e un'altra sostanza cristallina, la quale si separa dalla soluzione acquosa per raffreddamento e fonde a 133°. I due corpi

[1] O. Wallach, Ann., *245*, 254; *252*, 132; *258*, 344; *268*, 217.
[2] l. c.
[3] Ann., *245*, 251.

cristallini, come sarà dimostrato più sotto, provengono dalla demolizione dell'idrossilamminossima e sono, il primo, i-carvossima e l'altro, i-ossi-diidro-carvossima.

La idrossilamminossima, che è il prodotto principale della reazione è assai solubile m alcool e in etere acetico; poco solubile in benzolo e cloroformio. Si scioglie all'ebollizione nell'acqua, riprecipitando quasi totalmente per raffreddamento. Conviene cristallizzarla dall'etere, in cui si scioglie abbastanza a caldo e poco a freddo. Si ha, così, in aghi lucenti, duri, p. di decomposizione 140° circa.

Analisi — I. sost. g. 0,2907; CO^2 g. 0,6401; H^2O g. 0,2419.

II. sost. g. 0,2265; N oc. 27,8 a 18°,5 e 760 mm.

Calcolato $C^{10}H^{18}N^2O^2$: C 60,52; H 9,10; N 14.16.

Trovato °/$_0$: C 60.07; H 9,24; N 14,15.

Manifesta la sua natura d'idrossilammina, riducendo a freddo istantaneamente il liquido di Fehling e il nitrato d'argento ammoniacale; e quella d'ossima per la solubilità negli alcali. Con gli acidi dà sali monobasici.

Cloridrati — Come si è accennato, il cloridrato della idrossilamminossima, che si forma assieme alla base libera, si può separare totalmente da questa, mediante lavaggio con acqua, in cui essa non si scioglie; ma non si riesce poi ad averlo puro da tale soluzione, poichè con esso va anche molto cloridrato d'idrossilammina, il quale possiede circa la stessa sua solubilità. Per cui per ottenerlo si è ricorso all'azione dell'acido cloridrico sulla soluzione eterea della base. Se l'acido e il solvente sono secchi, cristallizza un sale in ciuffi di lunghi aghi bianchi, soffici e lucenti come seta, fus. a 170° circa, i quali con il tempo acquistano una nuance rosea e tramandano un odore mentaceo; se invece, acido e solvente sono umidi si separa un precipitato oleoso che, però, rapidamente si concreta in cristalli laminari a forma d'esagono, trasparenti che, per riscaldamento, verso i 100° impastano e si decompongono totalmente ai 165°.

Ambo i cloridrati, ridanno la stessa base, per trattamento con i carbonoti alcalini e differiscono, per essere il primo anidro e il secondo con una molecola d'acqua di cristallizzazione.

Difatti, il cloridrato in aghi sericei dà all'analisi:

Sost. g. 0,2199: Cl g. 0,0331.

Calcolato per $C^{10}H^{18}N^2O^2 + HCl$: Cl 15.10; trovato $^0/_0$: Cl 15,07 e l'altro. in tavolette esagonali:

Sost. g. 0,2508: Cl g. 0,0352.

Calc. per $C^{10}H^{18}N^2O^2 . H^2O . HCl$: Ci 14.03; trov. $^0/_0$: Cl 14.04.

Ambedue sono solubilissimi in alcool e in acqua, conferendo alle soluzioni *reazione acida.* Le soluzioni stesse, portate a secco su b. m. lasciano un olio odoroso, il quale, però, in gran parte cristallizza, dando il cloridrato idrato.

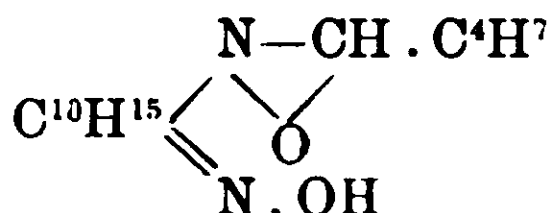
Solfato. — Cristallizza in tavolette quadrangolari, lucenti, dalle soluzioni, in acido solforico diluito, dell'idrossilamminossima. Poco solubile nell'acqua a freddo. Ha la formola: $(C^{10}H^{16}NO.NHOH)^2H^2SO^4$. Difatti all'analisi dà: sost. gr. 0,2716; S gr. 0,0179.

Calcolato: S 6.59; trovato $^0/_0$: S 6.47.

Isonitramminossima. — Si ottiene per azione dell'acido nitroso suil'idrossilamminossima. Cristalli prismatici fusibili con decomposizione a 127°. Il suo comportamento sarà studiato in altro luogo.

Derivati aldeidici dell'o-idrossilammina del pinene.

Con l'aldeide valerianiea:

```
            N—CH . C⁴H⁷
           / \  /
   C¹⁰H¹⁵<    O
           \\
            N . OH
```

Si riscalda per pochi minuti a ricadere una soluzione in alcool concentrato di 1 g. dell'idrossilamminossima e g. 0,43 dell'aldeide (quantità equimolecolari); indi si scaccia l'alcool e si riprende il residuo con etere, raccogliendo su filtro. Si ottiene un prodotto in lamelle argentee, che si puó purificare per cristallizzazione da alcool ed etere o da alcool e acqua: allora si presenta in cristalli piani quadrangolari fus. 150° e, dopo essiccamento su acido solforico. dà all'analisi:

Sost. g. 0,1171; CO^2 g. 0,2905; H^2O g. 0,1065.

Calc. per $C^{15}H^{24}N^2O^2$: C 67,58; H 9,85; trov. $^0/_0$: C 67,65; H 10,11.

La sostanza è facilmente solubile in idrato sodico al 5 $^0/_0$; e così negli alcali, come negli acidi diluiti, rapidamente si idrolizza nei componenti; quindi. riduce il Fehling o con il riposo. o subito. mediante un leggero riscaldamento.

Con l'aldeide benzoica :

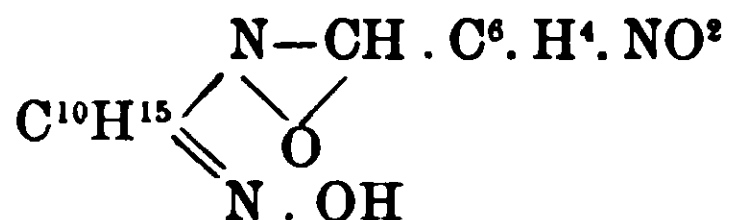
$$C^{10}H^{15}\begin{matrix} N-CH.C^6H^5 \\ \diagup \diagdown \diagup \\ O \\ \diagdown \\ N.OH \end{matrix}$$

G. 1 dell'idrossilamminossima e g. 0,53 dell'aldeide sciolti in poco alcool si riscaldano a ricadere per mezz'ora; indi si fa raffreddare e s'aggiunge etere. Lentamente si formano cristalli laminari esagonali, fus. 167°-167°. Il prodotto è molto solubile in alcool e in etere acetico, pochissimo nell'etere. Con gli alcali e gli acidi diluiti si decompone sviluppando odore di benzaldeide: riduce il Fehling dopo riscaldamento.

Analisi. Sost. g. 0,2830; CO^2 g. 0,7432; H^2O g. 0,1998.

Calc. per $C^{17}H^{22}O^2N^2$: C 71,25; H 7,76; trov. %: C 71,62; H 7,87.

Con l'aldeide p-nitrobenzoica :

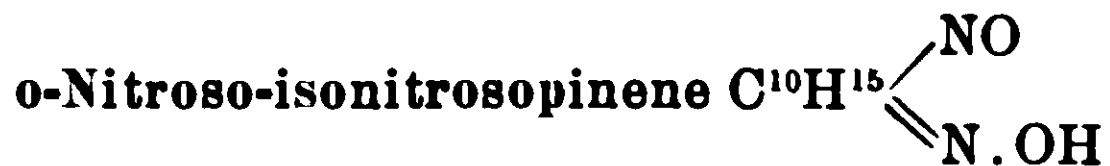
$$C^{10}H^{15}\begin{matrix} N-CH.C^6.H^4.NO^2 \\ \diagup \diagdown \diagup \\ O \\ \diagdown \\ N.OH \end{matrix}$$

Questo derivato cristallizza con una molecola d'alcool per raffreddamento, dopo alcuni minuti d'ebollizione, di una soluzione alcoolica di quantità equimolecolari dell'idrossilammina e dell'aldeide E' in cristalli giallognoli fus. 163°-165°, poco solubile in alcool, etere, ed etere acetico. Si comporta come i prodotti analoghi già descritti.

Analisi — I. sost. g. 0,2211: CO^2 g. 0,4903 H^2O g. 0,1434.

II. sost. g. 19,10: N cc. 19,00 a 16° e 759 mm.

Calcolato per $C^{17}H^{21}N^3O^4.C^2H^6O$: C 60.41; H 7,17; N 11,50.

Trovato %: C 60,47; H 7,20; N 11,50.

o-Nitroso-isonitrosopinene $C^{10}H^{15}\begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown N.OH \end{matrix}$

Se si tratta *a freddo* una soluzione eterea dell'idrossilamminossima con ossido giallo di mercurio, questo subito si riduce e il solvente si colora nell'azzurro caratteristico dei nitroso composti monomolecolari terziari. Senonchè, quando si va per scacciare il solvente, sia per svaporamento spontaneo sia per distillazione, la soluzione diviene gialla e, infine, lascia come residuo un olio che

non cristallizza anche dopo lungo abbandono. Egualmente non danno buon risultato, tentativi di precipitare il nitrosocomposto dalle soluzioni eteree mediante altri solventi organici, o da quelle alcoolicbe, mediante acqua.

L'acqua di bromo ossida l'idrossilamminossima del pinene in soluzione acida, dando un prodotto cristallino che ha i caratteri d'un nitrosocomposto: ma poichè agisce, in parte, anche come bromurante, tale mezzo d'ossidazione non si presta, tanto più che il prodotto stesso, essendo instabilissimo, non si può purificare.

Migliori risultati si ottengono procedendo come segue:

Gr. 3 (1 mol.) di idrossilamminossima si disciolgono in cc. 40 di acido solforico al 10 % e, raffreddando con ghiaccio, si aggiunge, a goccia a goccia, una soluzione in cc. 50 d'acqua, di g. 1,38 di bicromato potassico (quantità corrispondente a un atomo d'ossigeno). Si va formando un precipitato, il quale man mano che si ammassa, mostra un colore celeste-verdastro. Terminata l'aggiunta del reattivo si raccoglie rapidamente il prodotto alla pompa, lavando con abbondante acqua e si mette nel vuoto su acido solforico. Raggiunto in qualche giorno il peso costante dà all'analisi:

Sost. g. 0,2476: CO^2 g. 0,5424; H^2O g. 0,1800.

Calc. per $C^{10}H^{16}N^2O^2$: C 61,14; H 8,23; trov. %: C 59,74; H 8,17.

Non si possono ottenere risultati migliori di questi, perchè la sostanza spontaneamente e facilmente si ossida e, d'altra parte, non si presta ad essere purificata. Appena preparata, si presenta in frammenti cristallini che nel campo del microscopio appariscono incolori, ma presentano un colore celeste verdastro, se in spessi strati. Riscaldata intorno ai 60° esplode dando vapori nitrosi. Colora in azzurro la soluzione solforica di difenilammina e in verde quella di fenolo. Si scioglie alquanto negli alcali diluiti, manifestando la sua natura d'ossima; assai meno solubile negli acidi diluiti. Le sue soluzioni nei solventi organici, nei quali generalmente si scioglie moltissimo anche a freddo, da azzurre, quali sono inizialmente, subito, con il riscaldamento e in breve tempo, abbandonate a sè, divengono gialle e forniscono residui oleosi. Lasciata all'aria allo stato solido, ingiallisce più o meno rapidamente e infine si cambia in un olio odoroso.

Conservata per qualche tempo in un essiccatore in cui siasi fatto parzialmente il vuoto diviene, da prima, verdastra, poi, giallo

sporco e intanto aumenta di peso assorbendo *circa un atomo d'ossigeno:* difatti, lo stesso campione del nitroso composto di cui si è riferita l'analisi, dopo la trasformazione nel composto giallo, dà un contenuto di carbonio del 57,17 % (per $C^{10}H^{16}N^2O^3$ si calcola 56,53).

Prima di terminare sull'argomento dell'ossidazione dell'idrossilamminossina del pinene, accennerò a un altro prodotto di tale reazione. Trattando una soluzione del cloridrato dell'idrossilamminossima con allume ferrico, precipita una polvere giallo aranciata che raccolta, lavata abbondantemente con acqua e seccata, si comporta come segue: non si altera per esposizione all'aria; si decompone fra 110° e 120°; non riduce il Fehling; dà la reazione di Liebermann; riscaldata con gli acidi separa idrossilammina. Insolubile in acqua negli acidi e negli alcali diluiti; solubilissima nella maggior parte dei solventi organici. Contiene il 5,1 % di ferro. Data la piccola quantità, di cui disponevo, non potei eseguirne l'analisi completa.

Demolizione dell'o-idrossilamminossima dell'α-pinene.

a) *per riscaldamento con acido ossalico.* — Si fa bollire per qualche ora a ricadere, una soluzione in cc. 10 d'acqua di gr. 1 (1 mol.) della base e gr. 0,45 (1 mol. dell'acido). Si forma un olio odoroso di menta, che viene separato, e raffreddando cristallizza. La soluzione acquosa, lasciata in riposo, deposita una sostanza in ciuffi di cristalli prismatici e trattata, dopo raccolti questi, con carbonato sodico, dà ancora una sostanza cristallina. Siccome le tre frazioni, così ottenute, si comportano identicamente si riuniscono e si esaminano insieme. Per trattamento con vapor d'acqua, distilla una piccola quantità di un composto, che cristallizza dall'etere di petrolio in prismi incolori, fus. a 92° e che si riconosce per carvossima inattiva, mediante confronto con un campione di questa, ottenuto per altra via. Rimane indietro nella soluzione acquosa e cristallizza con il raffreddamento, un'altra sostanza, che costituisce la maggior parte del prodotto della reazione fra l'idrossilamminossima e l'acido ossalico. Essa cristallizza da miscugli di etere e etere di petrolio in gruppi di cristalli prismatici, p. f. 133° e si comporta come un'ossima.

All'analisi dà:

Sost. g. 0,1395: CO^2 g. 0,3359; H^2O g. 0,1219.

Calc. per $C^{10}H^{17}NO^{2}$: C 65,49; H 9,38; trov. %: C 65,66; H 9,66.

Si conoscono alcune ossime di tale formola grezza, e fra di esse, l'ossi-diidrocarvossima (ottenuta da Wallach [1]), eliminando, con gli alcali, acido cloridrico dal nitroso cloruro dell'α-terpineolo e direttamente dall'ossi-diidrocarvone) presenta, appunto, i caratteri del corpo sudescritto. Ho stabilito l'identità tra i due composti nel modo seguente. Non essendo facile, come Wallach [2] fa notare, ottenere dall'ossi-diidrocarvossima il corrispondente chetone, perchè questo è trasformato tosto in carvone dagli stessi agenti che idrolizzano il gruppo ossimico. ho preferito passare dall'ossima stessa al semicarbazone, a traverso a un pernitrosoderivato. A tale scopo, ho fatto agire su di essa l'acido nitroso e sul prodotto formatosi — una sostanza vischiosa che non accennava a cristallizzare — con il metodo di Rimini [3] per passare dai pernitrosocomposti ai semicarbazoni, una soluzione acquoso-alcoolica di semicarbazide. Dopo qualche tempo si separò un semicarbazone, che, dopo cristallizzazione dall'alcool metilico, aveva p. f. 174° e tutti gli altri caratteri del semicarbazoue già ottenuto da O. Wallach [4], direttamente dall'ossi diidrocarvone.

Come si vede, quindi, l'acido ossalico in soluzione diluitissima, non solo elimina il gruppo ossamminico dall'idrossilamminossima del pinone, ma, inoltre, provoca la rottura dell'anello piceanico, determinando, così, il passaggio da un derivato del pinocanfone a uno dell'ossi-diidrocarvone. La carvossima, che accompagna l'ossi-diidrocarvossima, ho potuto accertare che deriva direttamente da questa. I due composti si ritrovano sempre. sia pure in piccola quantità, in tutte le reazioni in cui l'idrossilamminossima viene cimentata in ambiente acido; così, in quelle descritte dell'ossidazione. Inoltre, come è detto innanzi, si trovano anche quali prodotti secondari nella pseparazione dell'idrossilamminossima e in questo caso, la loro formazione va certamente attribuita alla presenza dei cloridrati della base stessa e d'idrossilammina. i quali reagiscono acidi.

[1] Ann., *291*, 347, 356.
[2] L. c., 349.
[3] R. A. L. [5]; 91, 212.
[4] L. c., 356.

b) *per azione degli alcali.* — L'idrossilamminossima del pinone, tenuta in soluzione alcalina. non subisce la trasformazione descritta (l. c.) per quelle del d-limonene; invece. con il tempo, perde il gruppo ossamminico. eliminando idrossilammina e fornisce nitroso-pinene.

I risultati riferiti possono esprimersi nel modo segnente:

CH_3
C
HC C:N.OH
H_2C CH^2
CH
$2(H_3C)$ — C — OH

ossi-diidrocarvossima

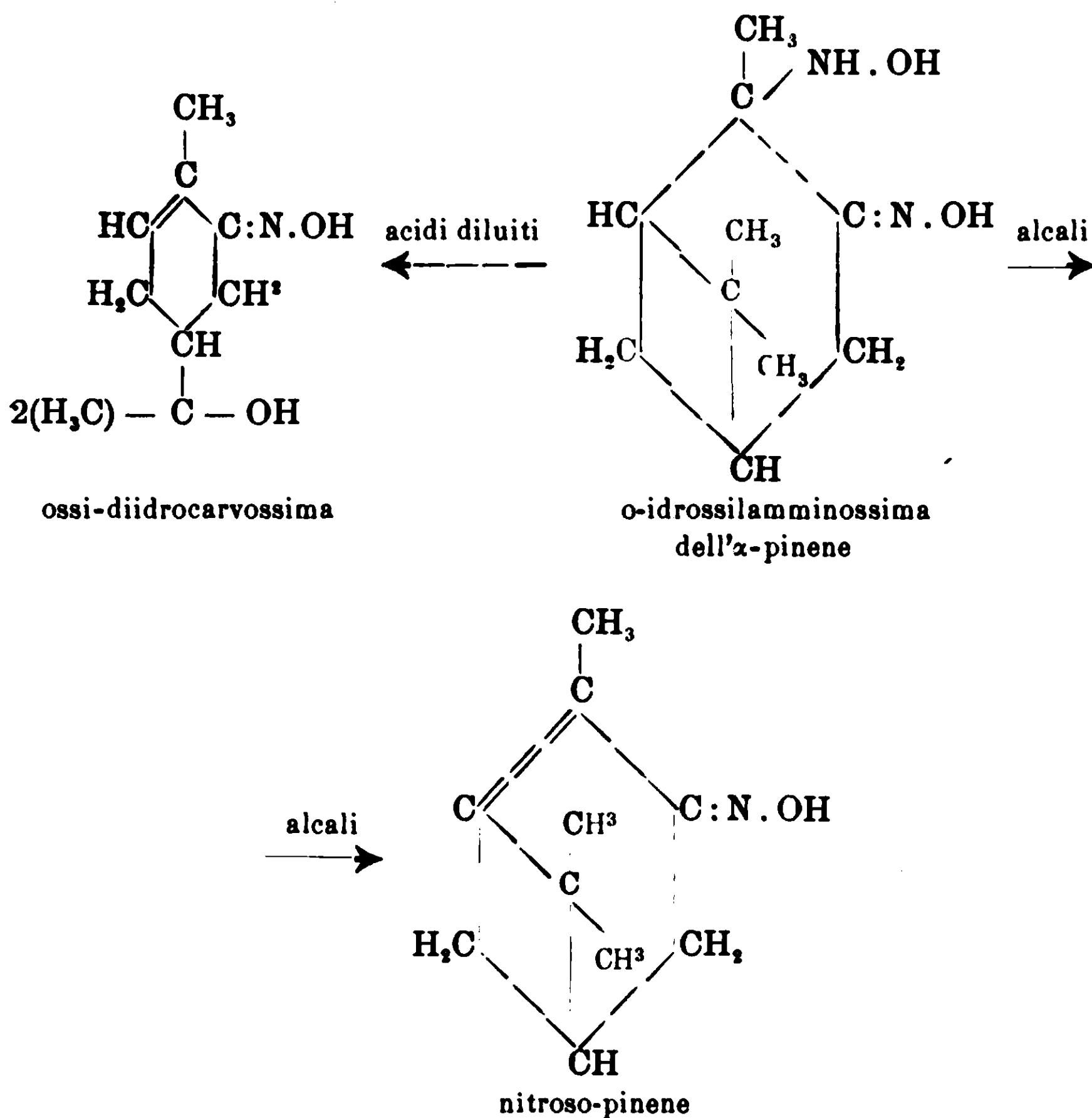
acidi diluiti ←——

CH_3
C NH.OH
HC C:N.OH
CH_3
C
H_2C CH_3 CH_2
CH

o-idrossilamminossima dell'α-pinene

alcali ——→

alcali ——→

CH_3
C
C C:N.OH
CH^3
C
H_2C CH^3 CH_2
CH

nitroso-pinene

Resta da determinare se il nitroso-pinene rappresenti un prodotto di passaggio all'ossi-diidrocarvossima o se, invece. si giunga a questa per una via diversa; in altre parole, se gli alcali e gli acidi esplichino o no sull'idrossilamminossima il medesimo meccanismo d'azione; e ciò sarà argomento di una prossima Nota.

Cagliari, Istituto di Chimica generale dell'Università, 5 gennaio 1910.

Azione del calore sugli o-amidoazocomposti.

Nota di G. CHARRIER.

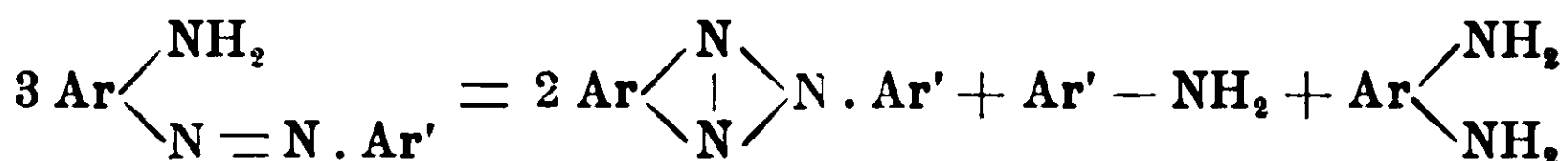
(Giunta il 14 gennaio 1910).

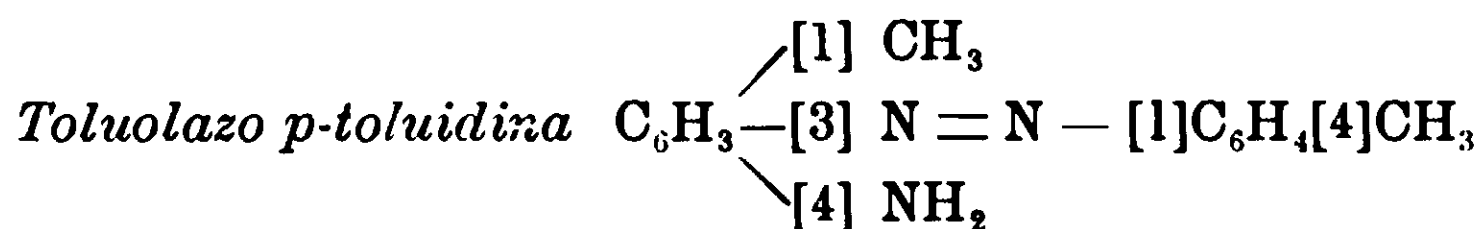
E' noto che agli o-amidoazocomposti si possono assegnare le due formole tautomere

$$Ar\langle{}^{NH_2}_{N=N.Ar'} \qquad Ar\langle\!\langle{}^{NH}_{N.NH.Ar'},$$

la prima delle quali dà ragione del loro comportamento verso l'acido nitroso (1), mentre la seconda, che è quella di idrazoni di o-chinonimidi. si accorda meglio col modo di comportarsi dei composti stessi all'ossidazione e verso le aldeidi, l'isocianato di fenile. il cloruro di tionile, i senfoli, aromatici, il cloruro di carbonile, il tetrametildiamidobenzidrol, ecc. (2).

Io ho ora osservato che gli o-amidoazocomposti, scaldati verso i 300°, si decompongono in triazolo, amina primaria e o-diamina

$$3\,Ar\langle{}^{NH_2}_{N=N.Ar'} = 2\,Ar\langle{}^{N}_{N}\rangle N.Ar' + Ar'-NH_2 + Ar\langle{}^{NH_2}_{NH_2}$$

e questa reazione si spiega meglio colla prima delle due formole tautomere, perchè si può immaginare che consista nell'ossidazione di due molecole di un amidocorpo per mezzo di una di un azoderivato ed è analoga a quella osservata da Walther (3) fra l'amidoazobenzolo e la fenilidrazina e da Ponzio e Charrier (4) fra gli acilazoarili e la stessa fenilidrazina.

Toluolazo p-toluidina $C_6H_3\begin{cases}[1]\ CH_3\\ [3]\ N=N-[1]C_6H_4[4]CH_3\\ [4]\ NH_2\end{cases}$

Riscaldando la toluolazo p-toluidina verso 300°, essa si decom-

(1) Zincke e Lawson, B. *17*, 80 (1884). — Nölting e Witt, B. *19*, 1452 (1886).
(2) Goldschimidt e Rosell, B. *23*, 497 (1890). — Goldschmidt e Poltzer, *24*, 100 (1891). — Michaelis e Erdmann, B. *28*, 2192 (1895). — Busch, B. *32*, 2959 (1899). — Möhlau e Heinze, B. *34*. 881 (1901).
(3) Journ. für prakt. Chem. [2] *52*, 142 (1895).
(4) Gazz. chim. ital, *39*, I, 561 (1909).

pone in modo quasi tumultuoso e dal prodotto della reazione si possono ottenere, per distillazione, le tre seguenti porzioni:

I^a da 195° a 220°, costituita in massima parte da p-toluidina.

II^a da 260° a 270°, contenente 3,4-toluilendiamina.

III^a sopra 360°, costituita da p-toluilen-n-p-toliltriazolo.

Dalla prima porzione si ottiene per ulteriore distillazione frazionata p-toluidina, fusibile a 45° e bollente a 198°.

Gr. 0,1739 di sostanza fornirono cc. 20 di azoto ($H_0 = 738,6$ $t = 12°$), ossia gr. 0,022709. Cioè su cento parti:

Calcolato per C_7H_9N: azoto 13,08; trovato: azoto 13,05.

Essa fu caratterizzata scaldandola con acido acetico, anidride acetica e acetato sodico e trasformandola così in p-toluide, fusibile a 153°.

Dalla seconda frazione si ottiene, per ripetute distillazioni una porzione bollente a 265°, che è costituita da 3,4-toluilendiamina, fusibile a 87-88°.

Gr. 0,1032 di sostanza fornirono cc. 20,8 di azoto ($H_0 = 737,7$ $t = 20°$), ossia gr. 0,023285. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_7H_{10}N_2$: azoto 22,95; trovato 22,56.

Per controllo si trattò secondo Nölting e Witt (1) con acetato sodico e anidride acetica, si lavò il prodotto con etere freddo, lo si cristallizzò dall'acqua bolllente, e si ottenne così l'etenilderivato $CH_3\text{-}C_6H_3\langle{}^{NH}_{N}\rangle C\text{-}CH_3$, fusibile a 202-203° (2).

Gr. 0,1092 di sostanza fornirono cc. 19 di azoto ($H_0 = 731,53$ $t = 21°$), ossia gr. 0,020996. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_9H_{10}N_2$: azoto 19,17; trovato: azoto 19,22.

Il p-toluilen-n-p-toliltriazolo, che distilla sopra 360° e costituisce la terza frazione, è lievemente colorato in giallo-bruno. Per ottenerlo perfettamente puro si cristallizza dall'alcool mediante aggiunta di carbone animale, quindi dalla benzina, e poi ancora dall'alcool, da cui si ottiene fusibile a 125-126°.

I. Gr. 0,1386 di sostanza fornirono gr. 0,3822 di anidride carbonica e gr. 0,0770 di acqua.

II. Gr. 0,1299 di sostanza fornirono gr. 0,3592 di anidride carbonica e gr. 0,0705 di acqua.

(1) B. *17*, 81 (1884).

(2) Hobrecker, B. *5*, 920 (1872). — Niementowshy, B. *30*, 3064 (1897).

III. Gr. 0,1510 di sostanza fornirono cc. 25,3 di azoto (H_0 = 729,53 t = 20°) ossia gr. 0,027880.

IV. Gr. 0,1056 di sostanza fornirono cc. 18 di azoto H_0 = 732,65 t = 20°), ossia gr. 0,019982. Cioè su cento parti:

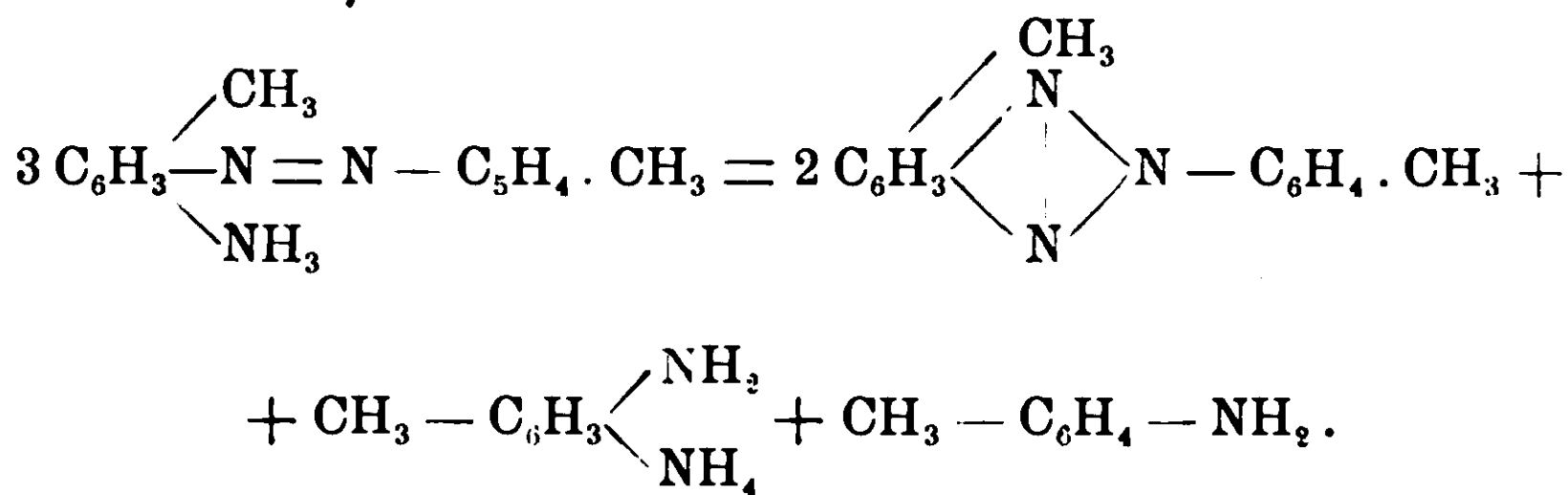
	Trovato				Calcolato
	I	II	III	IV	per $C_{14}H_{13}N_3$
Carbonio	75,20	75.36	—	—	75.33
Idrogeno	6,17	6.00	—	—	5,83
Azoto	—	—	18,46	18.92	18.83

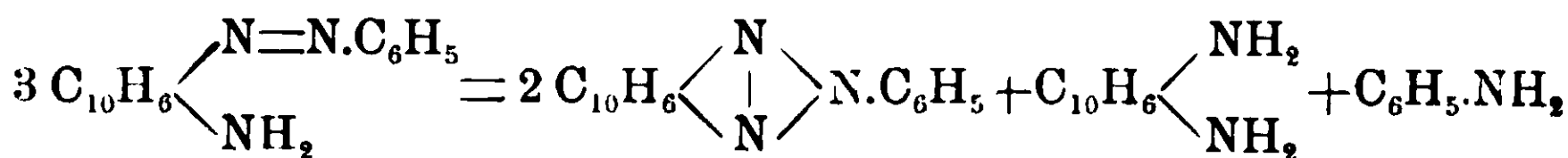
Il toluilen-n-p-toliltriazolo venne per la prima volta ottenuto da Zincke per ossidazione della toluolazo-p-toluidina con acido cromico in soluzione acetica [1].

Da quanto sopra è esposto risulta che la toluolazo-p toluidina si decompone, per l'azione del calore, secondo l'equazione:

$$3\,C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ -N=N-C_5H_4.CH_3\\ NH_3\end{cases} = 2\,C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ \left\langle\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}\right\rangle N-C_6H_4.CH_3\end{cases} +$$

$$+\,CH_3-C_6H_3\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ NH_4\end{matrix}\right. + CH_3-C_6H_4-NH_2.$$

Benzolazo-β-naftilamina $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}[\alpha]\ N=N.C_6H_5\\ [\beta]\ NH_2\end{matrix}\right.$

Questo composto, riscaldato verso 300°, si decompone secondo l'equazione seguente:

$$3\,C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N=N.C_6H_5\\ NH_2\end{matrix}\right. = 2\,C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5 + C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right. + C_6H_5.NH_2$$

Distillando il prodotto della reazione, passò l'anilina che fu analizzata e, a maggior conferma, trasformata in acetanilide.

Gr. 0,1809 di sostanza fornirono cc. 23,8 di azoto (H_0 = 730.94 t = 16°) ossia gr. 0,026849. Cioè su cento parti:

Calcolato per C_7H_7N: azoto 15,05; trovato: azoto 14,84.

(1) B. *18*, 3143 (1885).

Il residuo della distillazione, che consiste in una miscela di 1,2-naftilendiamina e di naftilen-n-fenil-triazol, si versa ancor fuso in poco alcool, con che il triazolo, che vi è pochissimo solubile a freddo, si separa sotto forma di massa cristallina bruna e nell'alcool rimane sciolta la naftilendiamina.

Questa si può facilmente ottenere precipitandone dalla soluzione alcoolica con acido cloridrico sciolto in etere, il cloridrato, sciogliendo in acqua, riprecipitandolo con acido cloridrico fumante, e decomponendolo con ammoniaca, avendo cura di raffreddare in ghiaccio: cristallizzata dall'acqua la naftilendiamina si ottiene sotto forma di splendide lamelle lucenti bianche, fondenti a 95° (1).

Gr. 0,1141 di sostanza fornirono cc. 17.5 di azoto ($H_0 = 730.6$ $t = 12^0$), ossia gr. 0,020053. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{10}H_{10}N_2$: azoto 17,72; trovato: azoto 17,57.

Ne fu anche analizzato il solfato, che essendo pochissimo solubile, si precipitò in forma di pagliette bianche aggiungendo acido solforico diluito alla soluzione acquosa della base.

Gr. 0,1236 di sostanza fornirono gr. 0,0701 di $BaSO_4$, corrispondenti a gr. 0,029449 di H_2SO_4. Cioè su cento parti:

Calc. per $(C_{10}H_6N_2H_4)_2H_2SO_4$: H_2SO_4 23,67; trov.: H_2SO_4 23,82.

Con anidride acetica e acetato sodico in soluzione acetica ottenni dalla naftilendiamina il diacetilderivato $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}NH - COCH_3\\ NH - COCH_3\end{matrix}\right.$, che cristallizza dall'alcool in forma di aghetti bianchi, lucenti, fusibili a 324°.

I. Gr. 0,1582 di sostanza fornirono gr. 0,4048 di anidride carbonica e gr. 0,0900 di acqua.

II. Gr. 0,1331 di sostanza fornirono cc. 13,5 di azoto ($H_0 = 729,47$ $t = 13°3$, ossia gr. 0,015389. Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_{14}H_{14}N_2O_2$
Carbonio	69,55	—	69.42
Idrogeno	6,31	—	5.78
Azoto	—	11,56	11,57

(1) Bamberger e Schieffelin, B. *22*, 1376 (1889).

Il naftilenfeniltriazolo, separato dalla naftilendiamina, come avanti è detto, si purifica cristallizzandolo una volta dall'alcool in presenza di carbone animale, poi dalla benzina e infine ancora dall'alcool; si ottiene così sotto forma di microscopici aghetti bianchissimi, fondenti tra 107°,5 e 108°,

I. Gr. 0,1176 di sostanza fornirono gr. 0,3389 di anidride carbonica e gr. 0,0480 di acqua.

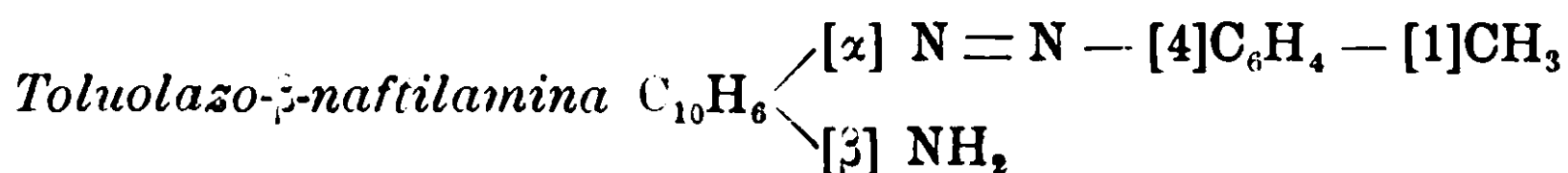
II. Gr. 0,1890 di sostanza fornirono gr. 0,5432 di anidride carbonica e gr. 0,0842 di acqua.

III. Gr. 0,1417 di sostanza diedero cc. 21,5 di azoto ($H_0 = 727,94$ $t = 16°$), ossia gr. 0,024154.

IV. Gr. 0,1056 di sost. fornirono cc. 16,1 di azoto $H_0 = 715,73$ $t = 11°$), ossia gr. 0,018154. Cioè su cento parti.

	Trovato				Calcolato
	I	II	III	IV	per $C_{16}H_{11}N_3$
Carbonio	78,59	78,38	—	—	78.36
Idrogeno	4.53	4.94	—	—	4,49
Azoto	—	—	12,04	17.19	17,14

Anche questo triazolo fu ottenuto per la prima volta da Zincke per azione dell'acido cromico in soluzione acetica sulla benzolazo-β-naftilamina.

Toluolazo-β-naftilamina $C_{10}H_6 \begin{cases} [\alpha]\ N = N - [4]C_6H_4 - [1]CH_3 \\ [\beta]\ NH_2 \end{cases}$

La p-tolilazo-β-naftilamina, finora sconosciuta, si prepara, analogamente all'ortoderivato, facendo agire il cloruro di p-tolildiazonio su una soluzione alcoolica di β-naftilamina: si separa una massa cristallina rossa, che si cristallizza dall'alcool.

E' poco solubile nella ligroina, molto nell'etere, nel cloroformio, nel solfuro di carbonio, nell'acetone e nell'acido acetico, nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rosso-violetta intensa. Il suo miglior solvente è l'alcool, nel quale è molto solubile a caldo e poco a freddo: da esso si separa in magnifici aghi rossi, fondenti a 113° senza decomposizione.

I. Gr. 0,1362 di sostanza fornirono gr. 0,3906 di anidride carbonica e gr. 0,0762 di acqua.

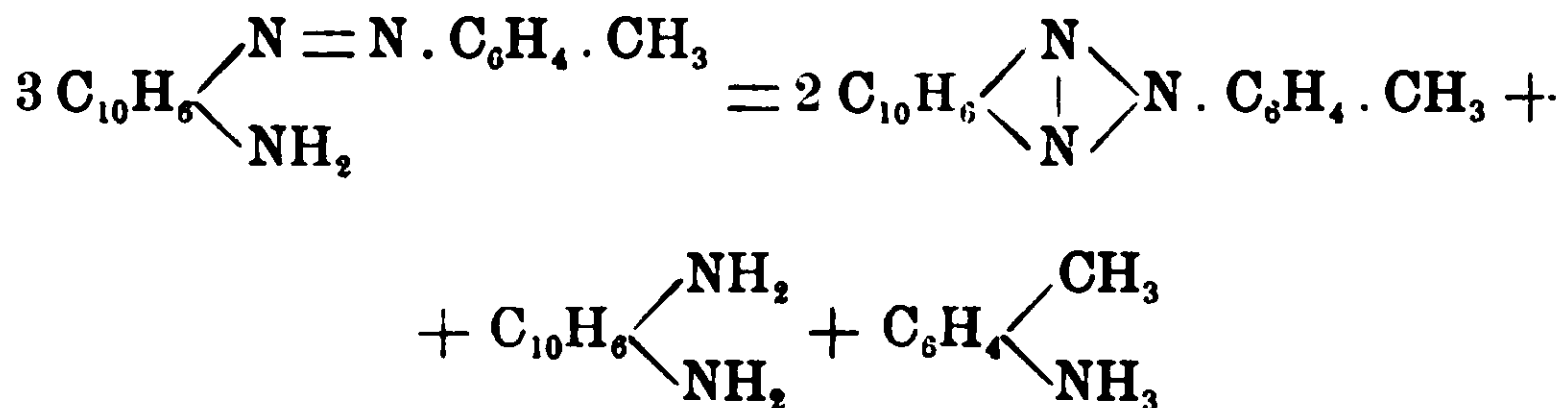
II. Gr. 0,2568 di sost. fornirono cc. 36,2 di azoto ($H_0 = 730,83$ $t = 16^o$), ossia gr. 0,040606.

IH. Gr. 0,1960 di sost. fornirono cc. 28 di azoto ($H_0 = 722,95$ $t = 16^o$), ossia gr. 0,0312.8. Cioè su cento parti:

	Trovato			Calcolato
	I	II	III	per $C_{17}H_{13}N_3$
Carbonio	78,21	—	—	78,16
Idrogeno	6,21	—	—	5,74
Azoto	—	15,81	15,93	16,09

Se si riscalda questo composto verso 300°, avviene la seguente decomposizione analoga a quella osservata nei casi precedenti:

$$3\,C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N = N\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}\right. = 2\,C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}\right\rangle N\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3 +$$

$$+\ C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right. +\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ NH_3 \end{matrix}\right.$$

Distillando il prodotto della reazione, si ha una frazione a 190-210°, che è costituita da p-toluidina; infatti ridistillata bolle quasi completamente a 198°, e costituisce una massa bianca cristallina fusibile a 45°.

Gr. 0,1306 di sostanza fornirono cc. 15 di azoto ($H_0 = 723,60$ $t = 12^o$), ossia gr. 0,017042. Cioè su cento parti:

Calcolato per C_7H_9N: azoto 13,08; trovato: azoto 13,04.

Con acetato sodico e anidride acetica in soluzione in acido acetico glaciale, si trasforma in aceto-p-toluide, fusibile a 153°.

Per separare la 1,2-naftilendiamina dal naftilen-n-p-toliltriazolo fu anche qui versato il residuo rimasto nel pallone e ancor fuso, nell'alcool: si precipitò il triazolo, che vi è poco solubile, e rimase sciolta la diamina, che venne analizzata allo stato di solfato.

1. Gr. 0,2366 di sostanza fornirono gr. 0,1339 di solfato di bario, corrispondenti a gr. 0,056251 di acido solforico.

II. Gr. 0,2288 di sostanza fornirono gr. 0,1263 di solfato di bario. corrispondenti a gr. 0,053058di acido solforico. Cioè su parti:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $(C_{10}H_6N_2H_4)_2H_2SO_4$
H_2SO_4	23,35	23,62	23,67

Il naftilen-n-p-toliltriazolo, separato dalla naftilendiamina, fu cristallizzato dall'alcool in presenza di carbone animale, poi dalla benzina e infine di nuovo dall'alcool, dal quale solvente si separa in forma di finissimi aghi bianchi, fondenti tra 148° e 149°.

I. Gr. 0,1154 di sostanza fornirono gr. 0,3340 di anidride carbonica e gr. 0,0544 di acqua.

II. Gr. 0,1792 di sostanza fornirono gr. 0,5113 di anidride carbonica e gr. 0,0860 di acqua.

III. Gr. 0,1115 di sostanza fornirono cc. 16,1 di azoto (H_0 = 717,73 t = 16°), ossia gr. 0,017881.

IV. Gr. 0,1778 di sostanza fornirono cc. 26 di azoto (H_0 = 728,71 t = 16°), ossia gr. 0,029241. Cioè su cento parti:

	Trovato				Calcolato
	I	II	III	IV	per $C_{17}H_{13}N_3$
Carbonio	78,93	78,41	—	—	78,76
Idrogeno	5,22	5,33	—	—	5,01
Azoto	—	—	16,03	16,44	16,21

Il naftilen-n-p-toliltriazolo, non ancora descritto, è solubile nella benzina e nella ligroina, meno nell'alcool, molto nell'acido acetico. Nel benzolo e nel solfuro di carbonio si scioglie anche molto a freddo.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione verde-bruna, e riprecipata per diluizione inalterato. Resiste all'azione del cloruro stannoso e acido cloridrico; il sodio in presenza di alcool lo riduce in modo appena apprezzabile.

Torino, Istituto Chimico della R. Università, Dicembre 1909.

Studio sulla formazione degli idrazoni.

Nota di UGO GRASSI [1].

(Giunta il 4 dicembre 1909).

I.

Nel presente lavoro, in continuazione delle ricerche già pubblicate su la formazione delle ossime ho studiato quella degli idrazoni.

Il punto di partenza fu lo studio dell'idrazone del mentone sinistrogiro; preparai quest'ultimo, secondo le indicazioni di Beckmann ossidando il mentolo con acido solforico e bicromato potassico; nel corso delle esperienze controllai spesso il suo potere rotatorio (che deve essere eguale a 28°,18) per accertarmi che non si fosse invertito passando alla forma destrogira.

La fenilidrazina impiegata era data per purissima dalla fabbrica Erba e da me ridistillata a bassa pressione.

Ho seguito l'andamento della reazione osservando il potere rotatorio delle soluzioni tenute in un termostato riscaldato elettricamente mediante la corrente cittadina a 150 volta. La regolazione della temperatura entro al mezzo decimo di grado avveniva mediante un termoregolatore a toluolo che mediante una elettro calamita faceva funzionare un interuttore intercalato sul circuito.

La reazione avviene con rapidità sensibile specialmente in presenza di acidi; essa è del seguente tipo

Chetone + Idrazina = Idrazone + Acqua; e sembrerebbe quindi bimolecolare; invece i risultati sperimentali mostrano che nelle condizioni studiate essa presenta l'andamento caratteristico delle reazioni monomolecolari.

Indicando infatti con A_x il potere rotatorio finale della soluzione, con A_0 quello iniziale e con a quello osservato al tempo t trascorso dall'inizio della reazione la espressione

$$\frac{\lg(A_x - A_0) - \lg(A_x - a)}{t} = K$$

si mantiene costante.

[1] Lavoro eseguito nel Lab. di Fisica del R. Ist. di Studii superiori di Firenze.

Come valore iniziale ho assunto quello relativo al mentone puro; come valore finale quello del fenilidrazone che ho determinato alla seguente maniera:

A 5 cm³ di alcool assoluto aggiungo 2,5 cm³ di HCl 0,1 normale più 1 cm³ di fenilidrazina.

A questa soluzione aggiungo cm³ 1,72 (equivalente alla fenilidrazina) di mentone; la soluzione che nei primi istanti è rimasta limpida dopo due o tre minuti si intorbida e si raccoglie sul fondo il fenilidrazone. A questa maniera il mentono si trova in una soluzione assai acquosa e perciò si inverte con assai piccola rapidità. Risulta infatti dalle ricerche Tubandt che mentre in alcool al 5 % di acqua la velocità di inversione ha una costante superiore a 0,0001 in alcool al 30 % di acqua la costante stessa è inferiore a 0,00001.

Dopo tre ore circa si separa l'idrazone e si asciuga con solfato sodico.

Il potere rotatorio di una soluzione 0,2 normale di esso in un tubo da 20 risulta uguale a 10°,30.

Nella tabella seguente riporto le osservazioni al polarimetro fatte durante la formazione di idrazone e i valori che si calcolano da esse per la espressione K.

T = 35° [HCl] = 0.005 Alcool al 5 % di acqua.

Gr. 1,54 di mentone + gr. 1.08 di fenilidrazina in 50 cm³.

tempo	Osser. al pol.	K	$\mu = \frac{K}{0,005}$
0'	1°.24		
15'	2°.39	O.O₂ 385	
30'	3°,42	390	
60'	5°,08	387	
90'	6°.34	386	
150'	7°,90	367	
210'	8°,85	307	
∞	10°,50	-	0.74
		Media O.O₂ 370	

La reazione è quindi completa e procede secondo il tipo delle reazioni monomolecolari.

Per rendersi ragione di questo risultato, a prima vista singolare, bisogna che ricordiamo come l'aggiunta dell'acido cloridrico

accelera la formazione degli idrazoni e che una tale acceleraizone risulta proporzionale alla concentrazione dell'acido; anzi la esperienza preliminare che ho eseguita per rendermi conto di una tale proporzionalità si potrebbe opportunamente eseguire in un corso di chimica fisica per mostrare la proporzionalità tra velocità di reazione e concentrazione del catalizzatore.

Il fenilidrazone del mentone è (come abbiamo già visto) meno solubile del mentone stesso e quindi partendo da soluzioni alcooliche acquose contenenti mentone, acido e fenilidrazina dopo qualche tempo essendosi raggiunto il limite di saturazione o sovrasaturazione si avrà una separazione di fenilidrazone. Il tempo necessario perchè appaia un intorbidamento sarà tanto più lungo quanto meno rapida è la reazione e se sussiste la supposta proporzionalità sarà inversamente proporzionale alla concentrazione dell'acido; come infatti risulta dalla esperienza. Ecco i dati:

I. — A 10 cm^3 di alcool si aggiungono gr. 1,08 di fenilidrazina più cm.^{3} di HCl $^1/_{25}$ normale più gr. 1,54 di mentone. Alla temperatura di 21^0 gradi circa dopo *dieci* minuti si ha un passaggio netto dalla limpidezza all'intorbidamento.

II. — Tenute ferme le altre quantità si raddoppia la concentrazione dell'HCl aggiunto e la precipitazione si ottiene dopo *cinque* minuti.

Anche con acetofenone (che è più economico del mentone) la esperienza riesce assai bene; si possono adoperare concentrazioni equivalenti a quelle di prima e la esperienza si verifica in un tempo poco diverso da quello precedente; la proporzionalità tra concentrazione e velocità si verifica sempre con tutto rigore.

Fatte queste osservazioni è ben facile mostrare come la reazione studiata deve abbassarsi dal tipo bimolecolare a quello monomolecolare. Basta ammettere che la parte attiva ehe prende parte alla reazione sia soltanto quella salificata dall'acido; allora poichè si sa che anche acidi deboli come quello cianidrico, e quello borico e basi deboli come la anilina danno (secondo le ricerche di Shields e di Bredig dei sali che sono poco idrolizzati anche in soluzione acquose. si potrà concludere che finchè la fenilidrazina è in leggero eccesso rispetto all'acido la idrolisi non è molto forte, e che nelle soluzioni alcooliche da noi adoperate la parte salificata è precisamente equivalente all'acido introdotto. Da tutto ciò risulta

che indicando con *m* la concentrazione iniziale del mentone con [Cl] quella dell'acido e con μ una costante e con x la quantità di idrazone formatosi nel tempo t

$$\frac{dx}{dt} = \mu [Cl] (m - x) = K (m - x)$$

Volendo interpretare la stessa cosa dal punto di vista della teoria della dissociazione si può ammettere che la reazione avvenga a mezzo delle molecole neutre di fenilidrazina sotto la influenza catalizzatrice degli ioni [H]; indicando con [P] [H] [Cl] le concentrazioni degli ioni di fenilidrazonio di idrogeno e di cloro e con *p* quella delle molecole neutre di fenilidrazina si avrà in primo luogo [P] = [Cl] = alla concentrazione dell'acido; infatti è trascurabile nel computo di [P] l'importo degli ioni prodotti dalla debolissima dissociazione propria alla fenilidrazina. La legge di diluizione di Ostwald applicata alla fenilidrazina stessa dà

$$\frac{[P][OH]}{[p]} = \text{cost.}$$

o anche

$$[P] = [Cl] = [p] [H] . \text{cost}'$$

o in fine

$$[H] = \frac{[Cl]}{[p]} \text{cost.}$$

Posto ciò supponendo, come vogliamo fare, che la reazione avvenga per mezzo delle molecole neutre si avrà

$$\frac{dx}{dt} = k (m - x) p [H] = k [Cl] (m - x)$$

come precedentemente ; questo secondo modo di vedere le cose porta dunque alle stesse conclusioni del primo, ma si potrebbe fare contro di esso la obiezione già fatta a Bredig [1] nello studio sulle azioni catalitiche degli ioni CN di fare troppo assegnamento sulla estensibilità dei concetti della dissociazione a soluzioni così debolmente dissociate come le alcooliche. Anche in soluzioni alcooliche contenenti più acqua la reazione procede in maniera eguale e con velocità pochissimo diversa da quella in soluzioni meno acquose ; il valore finale è identico e questo torna a mostrare che la reazione procede in maniera pressochè completa.

[1] Z. f. Elek., X, 32".

T = 35° [HCl] = 0.005 Alcool al 20 % di acqua

Gr. 1.54 di mentone + gr. 1,08 di fenilidrazina in 50 cm³.

tempo	oss. al pol.	K	μ
0'	1°,24		
15'	2°,27	O,O₂ 344	
30'	3°.23	347	
60'	4°,80	346	
150'	7°,67	344	
210'	8°.50	317	
∞	10°,50	—	
		O.O₂ 340	0,68

In entrambi le tabelle riportate si può notare che nell'ultimo stadio la costante si abbassa in maniera anormale; questa anomalia era del resto da aspettarsi giacchè quando la fenilidrazina è già quasi completamente entrata a far parte dell'idrazone non è più in quantità sufficiente a salificare tuttto l'acido cloridrico ed allora non si ha più la semplificazione che riduceva la reazione studiata al tipo monomolecolare.

Una serie successiva di misure si riferisce a concentrazioni 0,001 n di HCl con diverse percentuali di acqua. Da esse risulta di nuovo la proporzionalità tra la velocità di formazione e la concentrazione dell'acido.

Le tabelle seguenti si riferiscono appunto a queste misure:

T = 35° [HCl] = 0,001 Alcool al 5 % di acqua.

Gr. 1.54 di mentone + gr. 1,08 di fenilidrazina in 50 cm³.

tempo	Oss. al pol.	K	μ
0'	1°.24		
30'	1°,73	O.O₃ 780	
60'	2°,19	780	
120'	3°,10	810	
180'	3°.85	750	
270'	4°,80	780	
390'	5°,96	787	
∞	10°.50	—	
		O,O₃ 761	0,76

$T = 35$ [HCl] $= 0.001$ Alcool al 20 %
montone e fenilidrazina come sopra $K = O.O_3\ 776$ $\mu = 0,78$
$T = 35^\circ$ [HCl] $= 0,001$ Alcool all'1 %
mentone e fenilidrazina come sopra $K = O,O_3\ 780$ $\mu = 0,78$

Altre misure furono istituite a 25° per mettere in chiaro la influenza della temperatura:

$T = 25^\circ$ [HCl] $= 0,005$ Alcool al 5 % di acqua.

mentone e fenilidrazina come sopra.

tempo	Oss. al pol.	K	μ
0′	1°.24		
30′	2°.70	O,O_2 250	
60′	3°.85	240	
150′	6°,50	242	
300′	8°.50	222	0,48
∞	10°,50	——	
		$O.O_2$ 238	
In alcool al 20 % di acqua		$K = O.O_2$ 27	0,54

In alcool metilico infine la reazione procede in maniera più lenta, infatti per

$T = 35^\circ$ [HCl] $= 0,005$ Alcool metilico al 5 % di acqua $K = O.O_2\ 27$
» » » « 20 % » $K = O,O_2\ 25$

Se invece di acido cloridrico si adopera acido acetico la velocità di formazione dell'idrazone non varia; se nel caso dell'acido si aggiunge dell'acetato sodico la velocità diminuisce in maniera considerevole; lo studio preciso di questa diminuzione che mi sono limitato a constatare qualitativamente porterebbe in fondo allo studio della distribuzione dell'acido acetico tra la soda e la fenilidrazina e quindi alla determinazione della forza di quest'ultima nelle soluzioni alcooliche.

Concludendo:

La formazione dell'idrazone del mentone procede in maniera completa. Il tipo di reazione è monomolecolare con una costante che è proporzionale alla quantità di acido aggiunto alla fenilidrazina. La costante stessa è uguale a $0,0_2 39$ a 35° e a $0,0_2 24$ a 25° in

soluzioni alcooliche 0,005 normali rispetto all'acido cloridrico. In alcool metilico la reazione procede in maniera più lenta.

II.

Seguitando le precedenti ricerche mi sono proposto lo studio della formazione deil'idrazone della canfora.

La reazione procede così lenta ed il potere rotatorio dell'idrazone differisce da quello della canfora così pooo che il metodo polarimetrico non può più impiegarsi con profitto.

Migliori risultati ha dato la osservazione del tempo necessario perchè una soluzione di canfora ed idrazina si saturi di idrazone con successivo precipitazione ed intorbidamento.

Il solvente adoperato conteneva 56 cm^3 di alcool 43 di acqua ed era 0,4 normale rispetto ad HCl; 0,8 normale rispetto alla canfora ed alla fenilidrazina. La temperatura di 25°. Dopo 150 minuti si nota un intorbidamento che dopo 165 divenne abbondantissimo.

Lasciando riposare per più ore la soluzione si raccoglie sul fondo l'idrazone in forma di olio di densità pochissimo diversa da quella della soluzione.

Esso si sciog ie nel solvente adoperato nelle proporzioni del 4 % all'incirca; perciò nel momento della precipitazione la contrazione dell'idrazione era 0,16 normale.

Per molte ragioni evidenti e specialmente a causa dei fenomeni di sovrasaturazione non era il caso di determinare i dati numerici con grande precisione; si può infatti tutt'a più pretendere di determinare l'ordine di grandezza della costante dalla velocità di formazione.

La formula per le reazioni molecolari complete dà per la concentrazione c dell'idrazone formatosi al tempo t nelle condizioni della nostra esperienza:

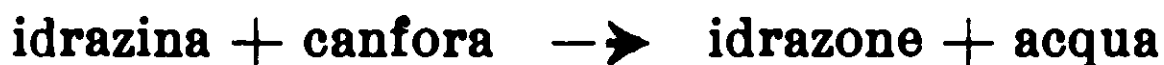
$$c = 0{,}8\,(1 - 10^{-Kt});$$

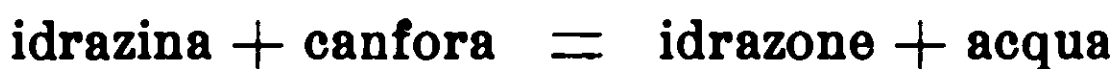
ed abbiamo trovato sperimentalmente che per $t = 165$ $c = 0{,}16$; da ciò si ricava

$$K = 0{,}0_3\,6 \qquad \mu = 0{,}0_2\,15$$

La reazione procede quindi a parità di concentrazione di acido circa 300 volte più lenta che non nel caso del mentone.

Le condizioni dell'esperienza sono tali da renderla a causa della separazione dell'idrazone paragonabile ad una reazione completa; in altre parole la costante k trovata deve intendersi relativa alla reazione.

idrazina + canfora $\longrightarrow$ idrazone + acqua

Quanto alla reazione inversa si può soltanto dire che essa procede in maniera lentissima; infatti il mentone non riesce a separare la idrazina dell'idrazone, ma non si può dire se la sua velocità sia oppure no anche estremamente più piccola di quella superiore in maniera che la reazione

idrazina + canfora $=$ idrazone + acqua

proceda in maniera completa o incompleta.

Il metodo della precipitazione si presenta poco adatto specialmente quando l'idrazone si separa allo stato cristallino ed avendo di mira uno studio piuttosto esteso sulla formazione di molti idrazoni ho dovuto ricorrere ad un altro metodo.

Esso è quello che si ha osservando la distribuzione della fenilidrazina tra due chetoni dei quali uno otticamente attivo.

Se *m* è la quantità iniziale di mentone *p* è quella dell'altro chetone *h* quella dell'idrazina ed indichiamo con x_1 la quantità di mentone trasformata in idrazone al tempo t e con x_2 quella dell'altro chetone si ha:

$$\frac{dx_1}{dt} = K_1\varphi(H^\cdot)(m - x_1)(h - x_1 - x_2)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = K_2\varphi(H^\cdot)(p - x_2)(h - x_1 - x_2)$$

donde

$$\frac{dx_1}{K_1(m - x_1)} = \frac{dx_2}{K_2(p - x_2)}$$

che integrata dà

$$(p - x_2)^{K_1} = (m - x_1)^{K_2} \times \text{cost.}$$

Tenendo conto che inizialmente $x_1 = x_2 = o$

$$\left(1 - \frac{x_2}{p}\right)^{K_1} = \left(1 - \frac{x_2}{m}\right)^{K_2}$$

Per $t = \infty$ $x_1 + x_2 = h$ e quindi la quantità x_1 del mentone che a reazione compiuta sarà trasformata in idrazone sarà data da

$$\left(1 - \frac{x_1}{m}\right)^{\frac{K_2}{K_1}} = 1 - \frac{h}{p} + \frac{x_1}{p} \qquad (1)$$

Evidentemente noto *p*, *m* ed *h*, e determinata per mezzo del polarimetro x, si avrà il valore di $\frac{K_2}{K_1}$ e quindi noto il K_1 relativo al mentone si avrà il K_2 relativo all'altro chetone.

Questo metodo si applicherà con facilità quando le velocità di formazione dei due idrazoni siano poco diverse.

In generale si può domandare quali siano le concentrazioni iniziali più favorevoli perchè dalla osservazione del potere rotatorio la determinazione del rapporto $\frac{K_2}{K_1}$ che chi ameremo ρ sia quanto è possibile precisa. Supposto $h = p$ proponiamoci di far sì che per un piccolo errore commesso nella valutazione di $\frac{x_1}{h} = z$ l'errore relativo $\frac{d\rho}{\rho}$ sia il più piccolo possibile:

Dalla (1) si ha

$$\left(1 + \rho \frac{p}{m} z^{1 - \frac{1}{\rho}}\right) dz = z \lg z \frac{d\rho}{\rho}$$

e per rendere minimo il coefficiente

$$\frac{1 + \rho \frac{p}{m} z^{1 - \frac{1}{\rho}}}{z \lg z}$$

dovremo risolvere la equazione trascendente

$$\lg z \left(- z^{\frac{1}{\rho}} - \rho z^{\frac{1}{\rho}} + \rho - 1\right) + \left(- \rho z^{\frac{1}{\rho}} + \rho - 1\right) = o$$

La equazione ultima non si può risolvere in generale ma la sua risoluzione numerica mostra che variando ρ ossia $\frac{K_2}{K_1}$ tra 1 e 10 la $z = \frac{x}{h}$ varia tra $\frac{1}{1{,}607}$ e $\frac{1}{1{,}833}$; *sicchè saremo nelle*

condizioni più favorevoli per la esatta valutazione di ρ quando presa la fenilidrazina in quantità equivalente al chetone più forte si prenda l'altro chetone in quantità sufficiente a far sì che la idrazina si distribuisca in parti eguali tra i due chetoni.

Ho voluto accennare a questa considerazione non tanto perchè nel seguito se ne faccia un gran uso quanto perchè in altri casi può far comodo il trovar risoluta la questione.

Con il metodo ora indicato fu studiata la velocità di formazione del metilpropilchetone, del metilisopropilchetone e della pinacolina.

Metilpropilchetone

T = 25° [HCl] = 0,005 m = gr. 1,54 p = 0,86 h = 1,08 in 50 cm³

Dopo tre ore si osservò una rotazione di 3°,42; da ciò si calcola

$$\frac{x_1}{h} = \frac{3^0,42-1,24}{10^0,50-1.24} = 0.235$$

e quindi

$$\frac{K_2}{K_1} \lg 0.765 = \lg 0,235$$

ossia

$$\frac{K_2}{K_1} = 5.4$$

Per mettermi nelle condizioni più favorevoli indicate dalle precedenti considerazioni ho fatta una esperienza col mentone in concentrazione tre volte superiore a quella precedente; si trova $\frac{x_1}{h} = 0,44$ da cui si calcola

$$\frac{K_2}{K_1} = 5.3$$

in buon accordo con il risultato superiore.

Metilisopropilchetone

m = gr. 1.54 p = gr. 0,86 ecc. come precedentemente.

Valore finale 4°,26 ; $\frac{x_1}{h} = 0,325$ $\frac{K_2}{K_1} = 2,71$

Pinacolina

m = gr. 1,54 p = gr. 1,00 ecc. come precedentemente.

Valore finale 5°.29 ; $\frac{x_1}{h} = 0.446$ $\frac{K_2}{K_1} = 1.29$

Se noi compariamo le tre formule

metilpropilchetone $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ $\frac{K_2}{K_1} = 5,3$

metilisopropilchetone $CH_3.COOH\langle^{CH_3}_{CH_3}$ » 2,71

pinacolina $CH_3CO - C(CH_3)_3$ » 1,29

e la tendenza di questi composti a formare idrazoni si vede che la costituzione di un gruppo a catena normale con un gruppo diramato produce una diminuzione della facilità con cui il chetone si unisce alla idrazina.

III ([1]).

Ma anche il metodo fondato sullo studio della distribuzione della idrazina tra il mentone ed un chetone inattivo può solo applicarsi quando la tendenza dei due chetoni a formare idrazoni sia poco diversa. Ho scelto perciò nelle ulteriori ricerche un terzo metodo di notevole semplicità e precisione. Una soluzione alcoolica di fenilidrazina ha una conducibilità elettrica piccolissima; non appena peraltro essa venga anche parzialmente salificata con un acido la conducibilità diventa notevolmente più elevata.

Come abbiamo già detto sarebbe un po' arrischiato di fare delle affermazioni riguardo allo stato di ionizzazione della soluzione; ma è certo che l'esame della conducibilità può dare un criterio sicuro sulla quantità di fenilidrazina che si trova in presenza di una determinata quantità di acido.

([1]) Si può qui ricordare come la velocità di formazione di idrazoni fu studiata con il metodo di Meyer (ossidazione della fenilidrazina libera con soluzione di iodio) da Petrenko-Kritschenko, B., 34°, 1702 (1901).

Se noi partiamo da una soluzione di fenilidrazina parzialmente salificata, e sottragghiamo via via (ad es. con la formazione di idrazone) la fenilidrazina avremo una diminuzione di conducibilità: ciò fintanto che la idrazina è in quantità equivalente all'acido; poi via via che dell'acido resta libero si può avere o una ulteriore diminuzione di conducibilità se l'acido è poco forte, o un aumento se l'acido è forte.

Ho preferito attenermi al primo caso in cui si ha una continua diminuzione di conducibilità ed ho scelto come catalizzatore l'acido salicilico. Esso infatti pur godendo della proprietà degli acidi deboli, è d'altra parte abbastanza forte per rendere trascurabile la influenza dei prodotti acidi di ossidazione che potevano essere contenuti come impurità nelle aldeidi da me adoperate oppure originarsi durante la reazione.

Dapprima ho studiato la conducibilità delle soluzioni contenenti una determinata quantità di acido salicilico alla quale andavo aggiungendo (riportando sempre s'intende a volume costante) delle quantità via via crescenti di fenilidrazina. I numeri ottenuti mi servirono come termini di confronto per tutte le osservazioni seguenti per dedurre dalla conducibilità osservata la quantità di fenilidrazina che non aveva ancora reagito con il chetone: la misura della conducibilità veniva eseguita con una piccola coppia di elettrodi di platino (non platinati) ad immersione del tipo noto.

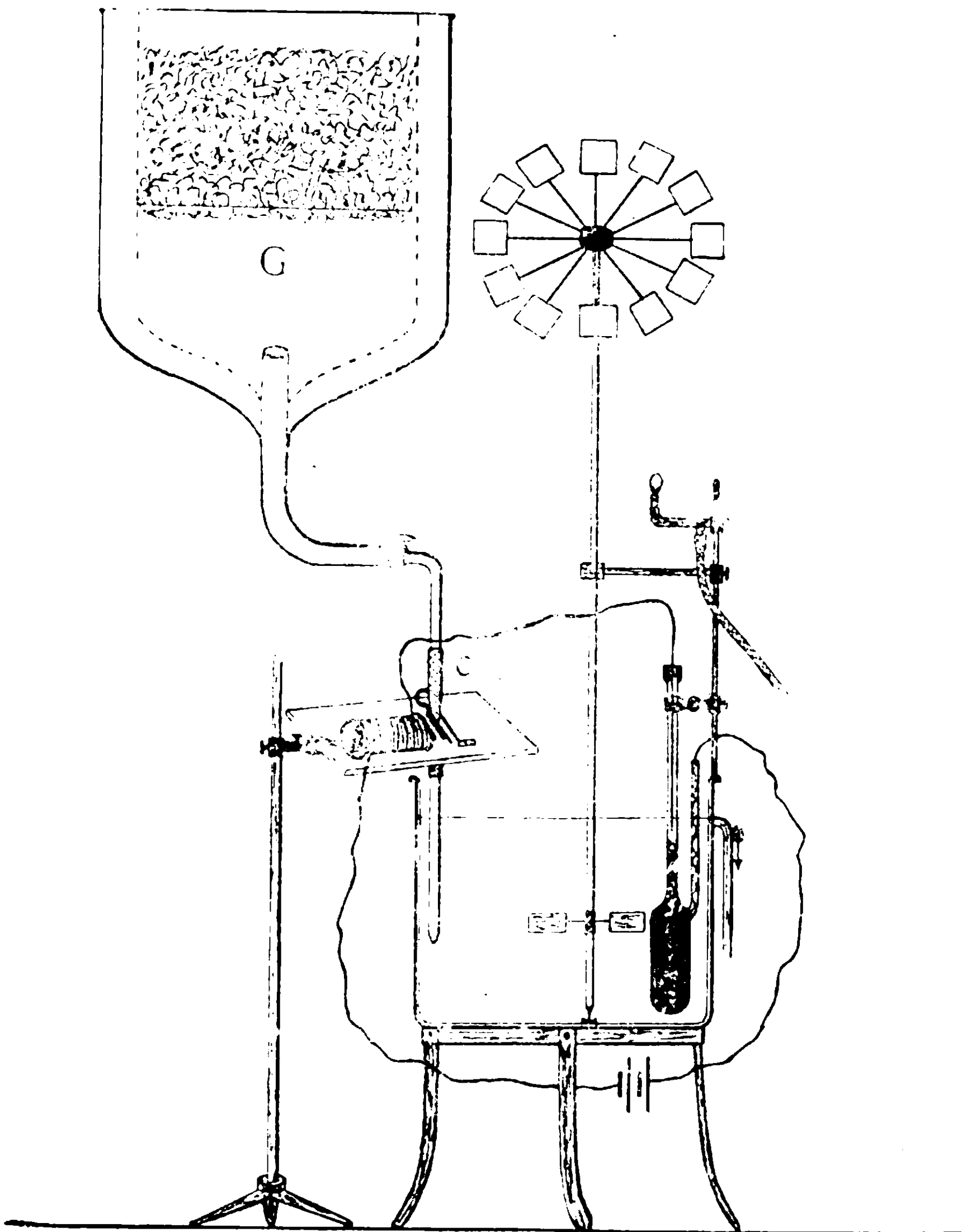
Le soluzioni erano contenute in tubi da saggio immersi in un termostato. La piccola quantità di soluzione necessaria (15 cm^3) e la debole concentrazione adottata ridusse ad un minimo la quantità necessaria di prodotti; e ciò aveva importanza per alcuni prodotti rari adoperati.

Siccome la velocità di formazione di alcuni idrazoni è molta elevata per seguire comodamente la reazione ho compiute le misure a 10° e con deboli concentrazioni di aldeidi o chetoni.

Credo utile descrivere il termostato a 10° che mi sono costruito e che mi ha dato buoni risultati.

Esso è essenzialmente un termometro di Ostwald con termoregolatore elettrico. Sopra il termostato sta un ampio recipiente G a doppia parete riempito per metà di acqua e per metà di ghiaccio. Inferiormente in G è innestato un tubo che alla connessione di gomma *c* è stretto da una buona pinzetta fissa per una

branca e portante sull'altra una lastra di ferro dolce alla quale è affacciata una buona elettrocalamita ; quando per effetto della temperatura ambiente si alza quella del bagno oltre dieci gradi il cir-

cuito della elettrocalamita si chiude attraverso il termoregolatore si apre la pinzetta e una quantità di acqua a zero gradi entra nel termostato. La regolazione si fa con molta precisione e lo spreco di ghiaccio non è molto forte. Con una temperatura ambiente di quasi 30° ho mantenuto il termostato con un chilo circa di ghiaccio all'ora.

Le soluzioni studiate erano 0,022 normali rispetto alla fenil-idrazina ed i chetoni e 0,0065 rispetto all'acido salicilico.

Le variazioni della conducibilità erano da un valore iniziale di 393 ad un valore finale a reazione compiuta di 43.

Detratta si intende la piccola conducibilità dell'alcool.

Uno studio della reazione mostra che essa procede nei primi stadii in maniera monomolecolare e sempre in maniera completa.

Riporto senz'altro i valori delle costanti ricavati dalle osservazioni sperimentali.

Valori che sono inversamente proporzionali ai tempi necessarii perchè la conducibilità della soluzione raggiunga uno stesso valore

Acetone	K =	0.122
Metilpropilchetone	»	0.0228
Metilisopropilchetone	»	0,0114
Pinacolina	»	0,0043
Ald. benzoica	»	0,35
» ortoossibenzoica	»	0.416
» m-ossibenzoica	»	0,194
» p ossibenzoica	»	0,025
» anisica		0.061
» protocatetica.		0,019
» » carbonata . . .		0,123
» piperonal		0,048
Vanillina		0.060
Iso-vanillina		0,048

Il primo gruppo di composti studiati ci ridà la proprietà già trovata relativamente alle catene normali.

Il secondo mette in evidenza la azione del gruppo idrossilico nell'aldeide benzoica. La sua introduzione nella posizione orto, meta, e para ha l'effetto di moltiplicare la costante per i fattori rispettivi 1,16, 0,55, 0,07.

La introduzione dello stesso gruppo nella posizione meta nell'aldeide para ossibenzoica moltiplica la costante per il fattore 0,35 ossia produce un effetto nello stesso senso ma un poco più fortemente. La introduzione dello stesso gruppo nell' aldeide anisica

per dar luogo alla isovanillina moltiplica la costante per il fattore 0,8. Ossia produce un effetto nello stesso senso ma più debolmente. Sembra quindi che il gruppo OCH_3 agisca antagonisticamente al gruppo OH e ciò in accordo con ciò che succede per la reazione delle aldeidi con l'acido idrossammico.

Lo scambio dei due gruppi OH e OCH_3 nel passaggio dalla vanillina alla isovanillina produce poco effetto nel mentre un tale scambio produce un notevolissimo effetto nell'altra reazione con l'acido idrossammico.

Ossia l'azione antagonistica esiste, ma viene poco influenzata dalla posizione relativa dei gruppi OCH_3 ed OH rispetto al gruppo COH.

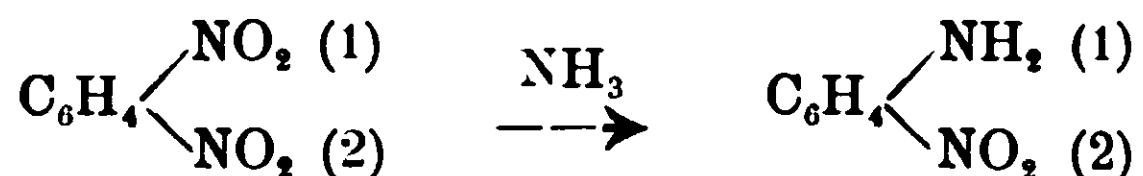
Sulla sostituibilità del nitrogruppo.

Nota di O. PONZIO.

(Giunta il 4 febbraio 1910).

È noto che nei derivati del benzolo il nitrogruppo il quale si trova in posizione *orto* rispetto ad un altro gruppo negativo può facilmente venir sostituito [1] da altri gruppi, come $-NH_2$, $-NHC_6H_5$, ecc.

Così, p. es., l'o-dinitrobenzolo dà con ammoniaca l'o-nitranilina [2]:

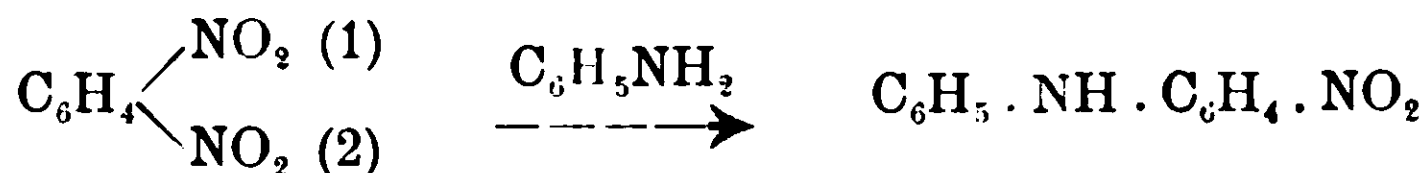
$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NO_2\ (1)\\ \diagdown NO_2\ (2)\end{matrix} \xrightarrow{NH_3} C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2\ (1)\\ \diagdown NO_2\ (2)\end{matrix}$$

con anilina dà nitrodifenilamina [3]:

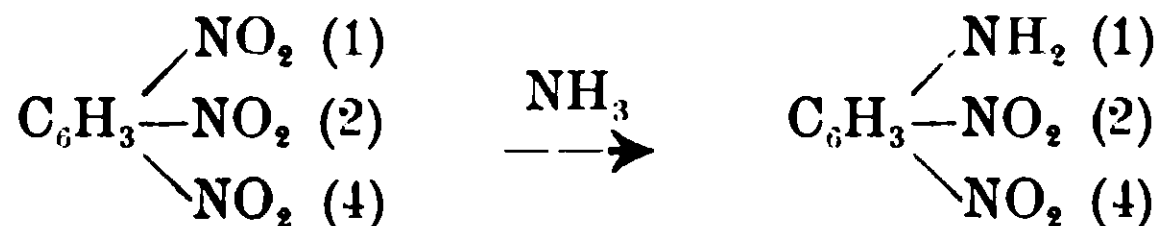
[1] Questa proprietà è comunemente detta nella letteratura chimica *mobilità* o *labilità* del nitrogruppo, il quale diventa perciò *mobile* o *labile*. L'espressione è impropria e non ho creduto di adottarla; essa sarebbe invece molto indicata per significare la trasposizione intramolecolare da me recentemente studiata (Gazz. chim. ital., ***39***, II, **535** e **546** **(1909)** e che consiste nel passaggio di un nitrogruppo da un atomo di carbonio alifatico al nucleo benzolico.

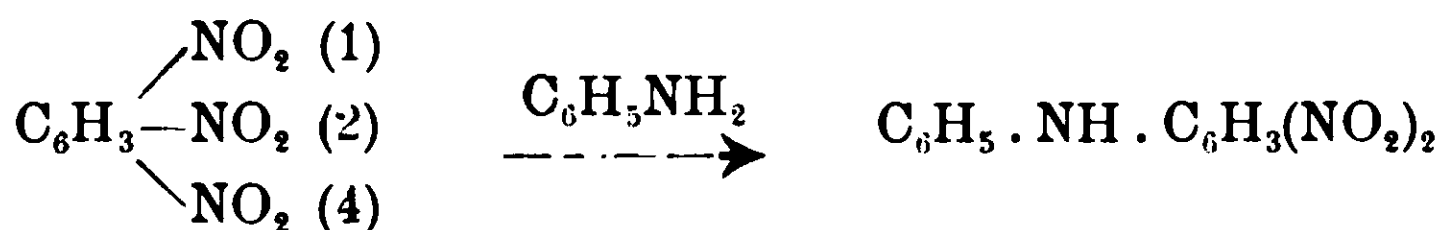
Invece di *sostituibilità* si potrebbe dire *reattività* come ha fatto recentemente G. Senter nel suo lavoro « Reactivity of the Halogens in Organic Compounds » (Journ. Chem. Soc., *95*, 1827 (1909)).

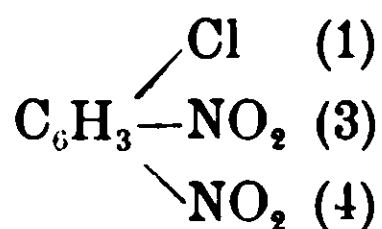
[2] Laubenheimer: Berichte, *11*, 1155 (1878).

[3] D. R. P. N° 72253, Kl. 22 — Friedländer, III, 46.

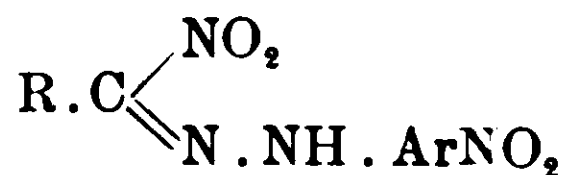
$$C_6H_4\begin{cases}NO_2 & (1)\\ NO_2 & (2)\end{cases} \xrightarrow{C_6H_5NH_2} C_6H_5 . NH . C_6H_4 . NO_2$$

Allo stesso modo il trinitrobenzolo 1 . 2 , 4 dà con ammoniaca l'1 . 2 , 4 dinitranilina [1]:

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2 & (1)\\ NO_2 & (2)\\ NO_2 & (4)\end{cases} \xrightarrow{NH_3} C_6H_3\begin{cases}NH_2 & (1)\\ NO_2 & (2)\\ NO_2 & (4)\end{cases}$$

con anilina dà dinitrodifenilamina (loc. cit.):

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2 & (1)\\ NO_2 & (2)\\ NO_2 & (4)\end{cases} \xrightarrow{C_6H_5NH_2} C_6H_5 . NH . C_6H_3(NO_2)_2$$

Così pure è sostituibile il nitrogruppo in posizione 3 dell'1-cloro-3 , 4-dinitrobenzolo :

$$C_6H_3\begin{cases}Cl & (1)\\ NO_2 & (3)\\ NO_2 & (4)\end{cases}$$

ecc., ecc.

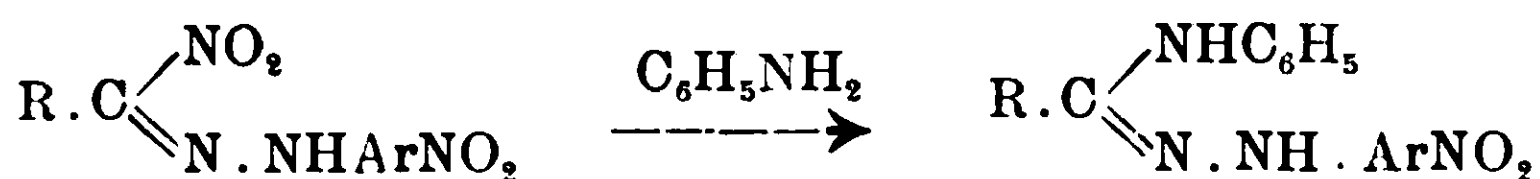
Ora, malgrado la grande differenza di costituzione fra gli orto-dinitroderivati del benzolo sopra citati ed i nitroidrazoni delle arilnitroformaldeidi :

$$R.C\begin{cases}NO_2\\ N . NH . ArNO_2\end{cases}$$

esiste, fra le due serie di composti, una curiosa analogia di comportamento. Ed in realtà, per es., come ho detto prima, mentre l'o-dinitrobenzolo si lascia sostituire un gruppo NO_2 con un gruppo NH_2 dall'ammoniaca, e col gruppo $-NHC_6H_5$ dall'anilina, anche i nitroidrazoni delle arilnitroformaldeidi sono trasformati dall'ammoniaca in idrazidine :

$$R.C\begin{cases}NO_2\\ N . NH . ArNO_2\end{cases} \xrightarrow{NH_3} R.C\begin{cases}NH_2\\ N . NH . ArNO_2\end{cases}$$

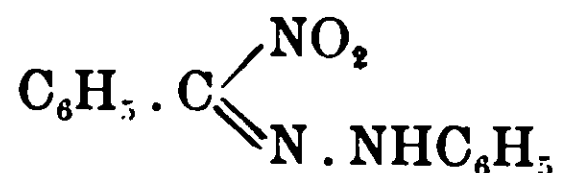
[1] Hepp · Annalen, *215*, 362 (1882).

come ho già dimostrato in altre mie Note [1], e dall'anilina nei fenilderivati delle stesse idrazidine, come ora riferirò:

$$R.C\begin{cases} NO_2 \\ N.NHArNO_2 \end{cases} \xrightarrow{C_6H_5NH_2} R.C\begin{cases} NHC_6H_5 \\ N.NH.ArNO_2 \end{cases}$$

In altre parole, *il nitrogruppo legato all'atomo di carbonio alifatico* [2] *dei nitroidrazoni delle arilnitroformaldeidi è sostituibile, come è sostituibile il nitrogruppo dei derivati del benzolo che si trova in posizione orto per rispetto ad un altro gruppo negativo.*

Nel caso da me ora trovato la posizione del nitrogruppo nel nucleo benzolico del residuo idrazonico non ha che pochissima influenza sull'andamento della reazione coll'ammoniaca: gli ortoderivati reagiscono un po' più lentamente dei paraderivati; per contro, come era facile prevedere, il nitrogruppo legato all'atomo di carbonio alifatico non può essere sostituito quando è solo nella molecola, cioè quando, p. es., si tratta di semplici idrazoni.

Infatti l'esperienza mi ha dimostrato che il fenilidrazone della fenilnitroformaldeide

$$C_6H_5.C\begin{cases} NO_2 \\ N.NHC_6H_5 \end{cases}$$

non reagisce coll'ammoniaca alcoolica, come non reagisce neppure il fenilidrazone della m-nitrofenilnitroformaldeide

$$NO_2.C_6H_4.C\begin{cases} NO_2 \\ N.NHC_6H_5 \end{cases}$$

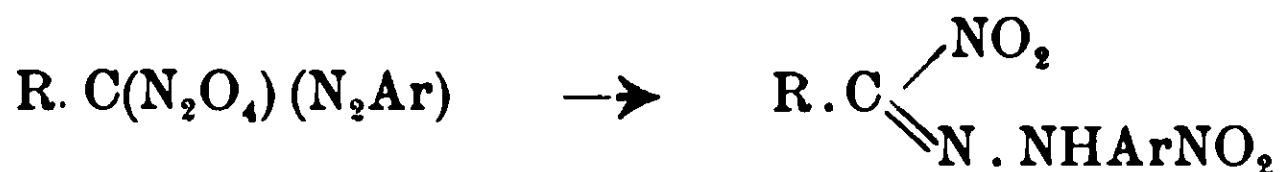
il che significa che non basta che nella molecola vi siano due nitrogruppi, ma occorre che uno di essi sia legato al residuo idrazonico, perchè l'altro diventi sostituibile.

I nitroidrazoni delle arilnitroformaldeidi non sono altro che gli isomeri dei sali di arildiazonio dei dinitroidrocarburi primarî e si formano da questi in seguito ad una trasposizione intramolecolare

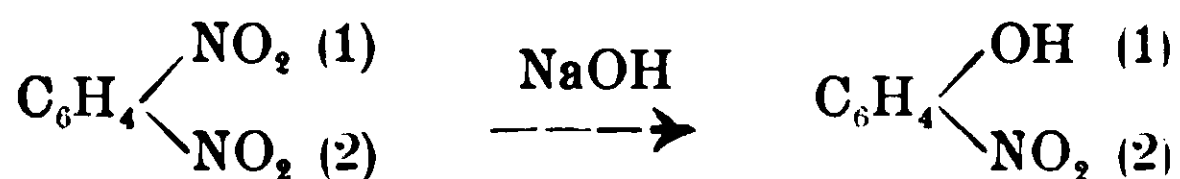
(1) Gazz. chim. ital., *40*, I, 77, e 312 (1910).

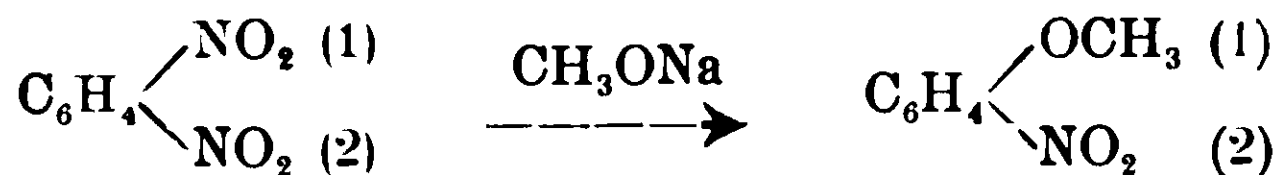
(2) Che sia realmente il nitrogruppo legato all'atomo di carbonio alifatico quello sostituibile col gruppo $-NH_2$ e non quello legato al nucleo benzolico, e che si formino idrazidine e non amidoidrazoni, l'ho già dimostrato nelle mie Note precedenti colla formazione dei triazoli e delle acilarilidrazine Gazz. chim. ital., *40*, I, 77, 312 e 433 (1910).

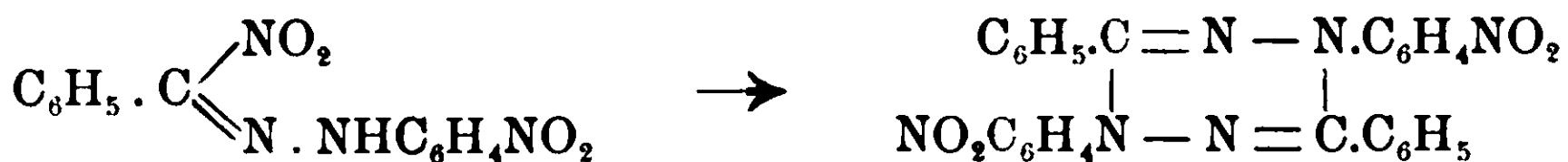
per la quale un nitrogruppo si stacca dall'atomo di carbonio alifatico e passa al nucleo benzolico [1]

$$R.C(N_2O_4)(N_2Ar) \longrightarrow R.C\begin{cases} NO_2 \\ N.NHArNO_2 \end{cases}$$

ed è interessante osservare come sia precisamente il nitrogruppo che rimane unito all'atomo di carbonio alifatico quello che diventa sostituibile, mentre diventa stabile quello che se ne stacca e passa al nucleo benzolico.

L'analogia fra gli o-nitroderivati del benzolo ed i nitroidrazoni delle arilnitroformaldeidi, così evidente nel comportamento verso l'ammoniaca e l'anilina, cessa però quando si esamini il comportamento verso gli idrati e gli alcoolati alcalini: anche in questi casi un gruppo NO_2 è eliminato, ma mentre p. es.. l'o-dinitrobenzolo dà con idrato sodico l'o-nitrofenolo [2]:

$$C_6H_4\begin{cases} NO_2\ (1) \\ NO_2\ (2) \end{cases} \xrightarrow{NaOH} C_6H_4\begin{cases} OH\ (1) \\ NO_2\ (2) \end{cases}$$

e con metilato sodico dà o-nitroanisolo [3]:

$$C_6H_4\begin{cases} NO_2\ (1) \\ NO_2\ (2) \end{cases} \xrightarrow{CH_3ONa} C_6H_4\begin{cases} OCH_3\ (1) \\ NO_2\ (2) \end{cases}$$

il p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide dà sempre di-p dinitrotetrafeniltetrazolina [4]:

$$C_6H_5.C\begin{cases} NO_2 \\ N.NHC_6H_4NO_2 \end{cases} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C = N - N.C_6H_4NO_2 \\ | \qquad\qquad | \\ NO_2C_6H_4N - N = C.C_6H_5 \end{matrix}$$

Benzenil-fenil-p-nitrofenilidrazidina $C_6H_5.C\begin{cases} NHC_6H_5 \\ N.NHC_6H_4NO_2 \end{cases}$.

Si ottiene riscaldando con anilina il p-nitrofenilidrazone della fenil nitroformaldeide $C_6H_5.C\begin{cases} NO_2 \\ N.NHC_6H_4NO_2 \end{cases}$ sospeso in poco alcool

(1) Gazz. chim. ital., *39*, II, 535 (1909).
(2) Laubenheimer: Berichte, *9*, 1828 (1876).
(3) Lobry de Bruyn: Rec. Trav. Chim., *13*, 124 (1894).
(4) Bamberger e Grob: Berichte, *34*, 532 (1901) e Ponzio, Gazz. chim. ital., *39*, II, 538 (1909).

assoluto. Quando non vi è più sostanza indisciolta si versa il liquido bruno in acqua acidulata con acido acetico e si cristallizza il prodotto solido dal benzolo.

La *benzenil-fenil-p-nitrofenilidrazidina* $C_6H_5.C\begin{cases}NHC_6H_5\\N.NHC_6H_4NO_2\end{cases}$ si presenta in aghi bruni a riflessi verdi fusibili a 180-181°. E' solubile a caldo e poco a freddo in benzolo. alcool, cloroformio; poco solubile nell'etere; insolubile in ligroina.

I. Gr. 0,2330 di sostanza fornirono gr. 0.5850 di anidride carbonica e gr. 0,1057 di acqua.

II. Gr. 0,0957 di sostanza fornirono cc. 14.3 di azoto (H_0 = 736.099 t = 16°). ossia gr. 0,016206. Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_{19}H_{16}N_4O_2$
Carbonio	68.47	—	68,67
Idrogeno	5,04	—	4.81
Azoto	—	16.93	16.86

Benzenil-fenil-o-cloro-p-nitrofenilidrazidina

$C_6H_5.C\begin{cases}NHC_6H_5\\N.NH.C_6H_3\begin{cases}Cl\\NO_2\end{cases}\end{cases}$. Si forma per riscaldamento dell'o-cloro-p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide

$C_6H_5.C\begin{cases}NO_2\\N.NH.C_6H_3\begin{cases}Cl\\NO_2\end{cases}\end{cases}$ con alcool assoluto ed anilina.

Cristallizzato dalla ligroina si presenta in aghi rossi fusibili a 162°.

Gr. 0.0966 di sostanza fornirono cc. 12.7 di azoto (H_0 = 735.815 t = 10°), ossia gr. 0.014785. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{19}H_{15}N_4ClO_2$: azoto 15,28; trovato: azoto 15.30.

E' solubile a freddo nell'etere; discretamente a caldo nel benzolo: poco a caldo e pochissimo a freddo in alcool e ligroina.

Torino. Istituto Chimico della R. Università, gennaio 1910.

Sui composti della fenilidrazina coi fenoli.

Nota di R. CIUSA e A. BERNARDI.

(Giunta il 5 febbraio 1910).

Il contegno della fenilidrazina coi fenoli è stato studiato in primo luogo da A. v. Baeyer [1]. Questo autore trovò che la floroglucina e la resorcina si combinano colla fenilidrazina per dare rispettivamente i composti.

$$C_6H_3(OH)_3 . 3C_6H_5NH . NH_2 \quad ; \quad C_6H_4(OH)_2 . 2C_6H_5NH NH_2$$

nei quali il numero di molecole di fenilidrazina è uguale al numero degli idrossili del fenolo.

Più tardi Seyewitz [2] riprese lo studio dei composti della fenilidrazina coi fenoli e trovò che mentre la resorcina, l'idrochinone e l'orcina sono capaci di unirsi alla fenilidrazina, e precisamente nel rapporto di una molecola di fenolo a due di base, il fenolo, i cresoli, i naftoli e la pirocatechina non si uniscono affatto alla fenilidrazina in qualunque maniera si operi.

Escludendo i composti coll'acido picrico, col trinitrotimolo e con altri corpi analoghi, nella letteratura si trova descritto un sol composto della fenilidrazina con fenoli monovalenti: quello col pentaclorofenolo [3]. E' noto inoltre il composto col trifenil-carbinolo [4].

Specialmente a proposito di quest'ultimo composto, sorge il dubbio che anche il fenolo sia capace di combinarsi colla fenilidrazina. Pensando appunto che il composto in questione, che Seyewitz non aveva potuto isolare, fosse assai instabile, abbiamo voluto studiare l'andamento della curva di congelamento tra fenolo e fenilidrazina.

Senza bisogno di disegnarla, l'andamento della curva si vede assai bene dai numeri che riportiamo qui sotto.

(1) Adolf v. Baeyer und Ernst Rochendorfer. B. *22*, 2189.
(2) Compt. rend., *113* (1891) 264.
(3) Jambon, Bl. [3], *23*, 829.
(4) Tschitschibabin, B. *35*, 40 8.

	Mol. % di fenolo	Mol. % di fenilidrazina	Temp. di congel.
			°
1	98.40	1.60	41.68
2	93.70	6,30	37,70
3	93.22	6,78	37.25
4	90,01	9.99	33,80
5	87,59	12,41	29,80
6	86.20	13,80	28,95
7	86,10	13,90	27,55
8	82,70	17,30	23,60
9	81,02	~~19,98~~ 18,9	19.05
10	79,52	20,48	18,06
11	77.20	22,80	19.10
12	75.10	24,90	19,65
13	74.80	25,20	22,35
14	68,42	31.58	26.40
15	62.15	37,85	34,90
16	56,79	43.21	39.50
17	51.32	48,68	40.15
18	48.07	51.93	41,35
19	44,87	55,13	40,25
20	41.67	58,33	39,35
21	38,42	61.58	36,55

Questa curva, se disegnata, darebbe un minimo a 18°,06, punto eutectico del sistema fenolo e composto tra fenolo e fenilidrazina, ed un massimo tra la 17ª e 18ª concentrazione (50 mol. di fenolo e 50 mol. di fenilidrazina) ad una temperatura di circa 42°. Non abbiamo creduto necessario studiare anche l' altro ramo della curva, perchè non presentava alcun interesse per la questione che si voleva risolvere, ed anche per la grande sensibilità nostra alla fenilidrazina.

Dal modo di comportarsi del miscuglio nella provetta crioscopica, era facile accorgersi che il composto in questione era assai stabile, e che doveva essere facile prepararlo direttamente.

Mescolando infatti intimamente fenolo e fenilidrazina, ambedue fusi, si osserva un leggero riscaldamento, e dopo raffreddamento il miscuglio si rapprende in una massa di cristalli bianchi che si possono ricristallizzare dall'etere di petrolio (40°-60°).

All'analisi si hanno dei numeri che corrispondono a quelli dell'analisi termica.

Gr. 0,1302 di sostanza, diedero cmc. 15 di N misurato a 5° e 752 mm.

$C_6H_5OH . C_6H_5NH . NH_2$ Calc. N 13.86. Trovato 13,94.

Questo composto forma degli aghetti bianchi, fondenti a 42°, solubili in tutti i solventi organici. Insolubili in acqua. In benzolo è fortemente dissociato nei componenti. [1]

	Benzolo	Sost. gr.	Conc.	Δ	M
Gr.	10,8586	—	—	—	—
	—	0.1218	1,12	0.416	137
	—	0.2046	3,00	0.920	166
	—	0,2664	5,46	1,452	191

$$C_6H_5OH . C_6H_5NHNH_2 = 202$$

Nella stessa maniera siamo riusciti a preparare il composto della fenilidrazina col m-cresolo: il miscuglio dei due componenti precedentemente fusi, si rapprende per raffreddamento in una massa di cristalli bianchi che si ricristallizzano dall'etere di petrolio (40°-60°). All'analisi si ottengono dei numeri che corrispondono a quelli richiesti da una molecola di fenilidrazina ed una molecola di fenilidrazina ed una di m-cresolo.

Gr. 0.1666 di sostanza, diedero gr. 0,4370 di CO_2 e gr. 0,1144 di H_2O.

$CH_3 . C_6H_4 . OH . C_6H_5NHNH_2$ Calc. C: 72,22; H: 7,40

Trovato » 71,53; H: 7,62.

Questo composto fonde a 36°-37°, e forma degli aghetti sottili, lunghi, assai solubili anche a freddo in tutti i solventi organici, escluso l'etere di petrolio (40-60°) dove sono poco solubili a freddo: insolubili in acqua.

Questo composto è anch'esso in benzolo fortemente dissociato.

	Benzolo	Sost. gr.	Conc	Δ	M
Gr.	8,4328	—	—	—	—
	—	0,1136	1.34	0,523	130
	—	0.1442	3,05	1,020	152

$$(CH_3) . C_6H_4 . OH . C_6H_5NHNH_2 = 216.$$

(1) È degno di nota il fatto che questo fenolato di fenilidrazina è un pò meno dissociato dell'acetato, come si rileva dalle relative determinazioni di p. m. in benzolo di I. Zopellari. Gazz. chim. ital. *23* I, 341 : II, 508, *26* I, 257.

Maggiori difficoltà abbiamo trovato nella preparazione del composto della fenilidrazina col p-, ed o-cresolo.

Mescolando quantità equimolecolari di p-cresolo e fenilidrazina si ottiene un liquido denso che anche lasciato a sè non si rapprende: raffreddando fortemente con anidride carbonica solida ed acetone e lasciando il miscuglio nel bagno per un certo tempo, siamo riusciti ad avere una massa cristallina. Una volta ottenuto il germe è facile preparare anche grandi quantità del composto col p- cresolo, che si può cristallizzare come tutti gli altri dall'etere di petrolio.

Gr. 0,1360 di sost. diedero cmc. 15 di N misurati a 10°.5 e 748 mm.

$(CH_3)C_6H_4OH . C_6H_5NHNH_2$ Calc. N 12,96. Trov. 12.96.

Questo composto fonde a 26°: i caratteri di solubilità sono simili a quelli del precedente.

L'o- cresolo si combina anch'esso manifestamente colla fenilidrazina; ma il miscuglio dei due componenti si mantiene soprafuso comunque si operi [1].

I due naftoli si combinano pure colla fenilidrazina: mescolando i due componenti in quantità equimolecolari e scaldando finchè tutto sia fuso, si ottiene, dopo raffreddamento, una massa compatta cristallina del composto d'addizione.

L'α- naftolato è instabilissimo, si altera prontamente e fonde a 26°.

Il β- naftolato è assai più stabile, fonde a 62°-63°, e si cristallizza sciogliendolo in benzolo ed aggiungendo alla soluzione benzolica dell'etere di petrolio sino ad avere un leggero intorbidamento.

Col riposo si separa il composto sotto forma di squamette bianche.

Gr. 0.1278 di sost., diedero gr. 0.3562 di CO_2 e gr. 0,0746 di H_2O.
Gr. 0.1086 di sost., diedero cmc. 10,5 di N misurati a 10° e 742 mm.

$C_{10}H_7OH . C_6H_5NHNH_2$ Calc C: 76,19; H: 6,34; N: 11,11.
Trovato C: 76.01; H: 6,48; N. 11.30

Questo β-naftolato è anch'esso in benzolo fortemente dissociato.

[1] Neanche aggiungendo un cristallino del m-, p- cresolato al miscuglio raffreddato dell'o- cresolo e fenilidrazina, si riuscì a far cristallizzare la massa: neanche il p- cresolato fuso e raffreddato cristallizza per aggiunta di un cristallino del m- cresolato.

Benzolo	Sost. gr.	Conc.	Δ	M
Gr. 9,7468	—	—	—	—
—	0.1344	1,37	0.450	156
—	0,2036	3.46	0.850	185

$$C_{10}H_7OH . C_6H_5NHNH_2 = 252.$$

Abbiamo anche preparato il composto fra pirocatechina e fenilidrazina.

Se si scioglie a caldo la pirocatechina (1 mol.) nella fenilidrazina (2 mol.), si ha per raffreddamento una massa dura cristallina bianca che si può cristallizzare da poco benzolo.

Gr. 0.1202 di sost., diedero cmc. 17,8 di N misurati a 11° e 753 mm.; ossia per cento parti 17,49 % di N. Per il composto formato da 2 mol. di fenilidrazina e una di pirocatechina si calcola 17.23 % N.

Questo composto si presenta sotto forma di aghi bianchi setacei lunghi che riempiono tutto il liquido da cui si cristallizza. Fonde a 63°.

Hans v. Liebig [1], in alcune osservazioni sul differente contegno dei tre fenoli bivalenti, dice che mentre una soluzione di resorcina e fenilidrazina in benzolo dà immediatamente il composto d'addizione, e l'idrochinone fa altrettanto ma più lentameate, la pirocatechina, in soluzioni non troppo concentrate, non dà alcun precipitato.

Sul composto di fenilidrazina e pirocatechina, non si trova nella letteratura alcun altro cenno.

Abbiamo intenzione di proseguire lo studio dei composti della fenilidrazina con gli altri fenoli, specialmente coi polivalenti.

[1] Journal f. pract., *72*, 1905, 108.

Istituto di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

Sullo stato delle sostanze in soluzione in acido solforico assoluto.

Nota di G. ODDO ed E. SCANDOLA [1].

(Giunta il 9 agosto 1910).

Comportamento degli eteri e degli esteri e risposta ad Hantzsch.

Dei composti ossigenati che danno peso molecolare intero in soluzione nell'acido solforico assoluto abbiamo pubblicato finora il comportamento dell'acqua e degli alcooli.

Con l'acqua (Z. e G. Nota I e II) i nostri risultati sperimentali sono quasi concordanti con quelli di Hantzsch (Z. I), come mostrammo a suo tempo. Difatti egli in 25 determinazioni e soltanto per piccole concentrazioni, che vanno da 0,036 a 0,413 %, ottenne come peso molecolare cifre che oscillano di poco intorno alla media 11,14 (= 61,88 % di mol.); noi in molto più numerose esperienze e per concentrazioni che da 0,119 arrivano a 4,577 % ricavammo valori che variano pure di poco intorno alla media 10,56 (= 58,67 % di mol.).

Differisce l'interpretazione del fenomeno che avviene nella soluzione, e vogliamo sperare ancora per poco tempo.

Con gli alcooli Hantzsch dalla parziale revisione del suo lavoro, alla quale fu indotto dalle nostre osservazioni, potè accor-

[1] Vedi nostre pubblicazioni precedenti: Zeits. phys. Ch., Nota I, *62*, 243-255 (1908) e Nota II, *66*, 138-152; e Gazz. chim. ital., Nota I, *38*, I, 603-617 (1908); Nota II, *39*, I, 569-584 (1909); Nota III, *39*, II, 1-21 (1909); Nota IV, *39*, II, 44-47 (1909).

Le memorie finora pubblicate da Hantzsch sul medesimo argomento sono: Zeits. phys. Ch., Nota I, *61*, 257-312 (1908); Nota II, *62*, 626-630 (1908); Nota III, *65*, 47-60 (1909); Nota IV, *68*, 204-213 (1909); e Gazz. chim. ital., Nota I, *39* I, 120 e Nota II, *39*, II, 512-527 (1909).

Nelle frequenti citazioni che avremo bisogno di fare di queste memorie nostre e di Hantzsch indicheremo i due giornali soltanto con le iniziali Z. e G., e le note con il relativo numero d'ordine.

A causa d'evidente parzialità dimostrata dalla Redazione della Zeitschrift physikalische Chemie in favore di Hantzsch continueremo a pubblicare i lavori su questo argomento, ed ove occorrerà le polemiche, esclusivamente nella Gazzetta chimica italiana, che ha saputo conservare la più assoluta neutralità. Ne restino avvisati i lettori di quel periodico affinchè non attendano invano ivi le risposte agli attacchi contro le nostre ricerche che Hantzsch vi ha pubblicato ultimamente (Z. IV), e che potrà pubblicarvi in seguito.

gersi dei gravissimi errori sperimentali nei quali era incorso nella Nota I. Difatti mentre quivi (Z. 283) aveva trovato per l'alcool metilico 59 a 63 % di mol., e valori più piccoli, ma incostanti, per gli omologhi, che non comunicò; nella revisione (Z. III, 47) ottenne invece per l'alcool metilico 37-38, per l'etilico 36-39, e per l'amilico 32-36 % di mol.

Nello studio molto esteso che noi potemmo presentare per la stampa immediatamente dopo (G. III), perchè pronto da parecchi mesi, demmo la conferma di questi ultimi valori; mostrammo che comportamento uguale hanno tutti gli alcooli primari normali, i quali senza eccezione danno solfato acido dell'alchile corrispondente ed acqua; ne calcolammo l'equazione di reazione, dalla quale risulta la percentuale di molecola teorica 37,0, e noi trovammo sperimentalmente 36-38 %; ed indicammo quali perturbazioni, talvolta caratteristiche, hanno luogo negli alcooli primari a catena ramificata ed in quelli secondari e terziari.

Finalmente col trifenilcarbinolo egli aveva trovato (Z. I, 288) 30 32 % di mol.; e noi ottenemmo 25-27,21, valore che corrisponde al calcolato 27.27, se si tien conto che in questo caso il solfato acido è un vero sale (solfato acido di triarrilcarbonio) e perciò è dissociato in due ioni.

Oramai quindi in tutto il campo degli alcooli si possono ritenere come stabilite in pieno accordo tra le due parti contendenti tutta la verità sperimentale e l'interpretazione teorica di essa; e definitivamente dimostrato che per *nessun alcool avviene in soluzione nell'acido solforico assoluto la formazione del solfato d'alchilossonio,* che Hantzsch aveva ammessa come sicura nella Nota I (Z. 283), e dovette ripudiare nella III (Z. 47).

La formazione degli ossoniosali, come è noto, è uno degli argomenti odierni di maggiore attualità; perchè ad essa, con varie ipotesi che piglieremo a grado a grado in esame, si sono collegate molte interessanti questioni di chimica inorganica ed organica. E poichè l'acido solforico usato come solvente fin da ora promette di riuscire il mezzo più adatto per potere controllare alcune di esse sperimentalmente con tutto rigore, sarà bene arrivare a conoscerne il vero comportamento.

In questa memoria mostreremo i risultati che abbiamo ottenuto con gli eteri e gli esteri; cioè con quei composti bisostituiti

a tipo acqua tra i quali da molto tempo si sono riscontrati veri sali di ossonio.

In appendice poi risponderemo a tutte le obbiezioni che ha mosso Hantzsch nell'ultima sua nota ai nostri lavori precedenti; mostreremo i nuovi gravissimi errori nei quali è incorso; e, dando con nuove ricerche piena conferma di tutti i risultati da noi pubblicati, potremo delineare alquanto ampiamente l'esatto comportamento generale dell'acido solforico.

Nell'esecuzione di questo lavoro le determinazioni crioscopiche vennero sempre completate con indagini chimiche, spesso indispensabili per poter definire i fenomeni che avvengono nelle soluzioni solforiche. Nei casi nei quali si constatò la formazione di acidi solfonici o di solfati acidi di alchili, se ne fece la determinazione per conoscere il termine di correzione da introdurre nei risultati crioscopici.

A questo scopo si seguì costantemente il seguente processo: la soluzione solforica della sostanza in esame, ottenuta nelle condizioni di temperatura e di tempo della ricerca crioscopica, veniva versata a goccia a goccia sulla quantità calcolata di soluzione satura di barite fredda, contenente molti pezzi di ghiaccio per evitare ogni brusco inalzamento di temperatura; si neutralizzava esattamente, usando come indicatore la fenolftaleina, e si filtrava subito. Il solfato di bario precipitato in queste condizioni è colloidale e passa molto facilmente. Si trova però in commercio della carta che lo trattiene pure in tale stato, usando un filtro triplo; e se non se ne ha di questa a disposizione, basterà far depositare altro solfato di bario, precipitato a caldo e bollito, su un filtro triplo, preparato con carta ordinaria da filtro, in modo da rivestirne esattamente tutta la superficie, e lavare bene fino a reazione neutra delle acque che passano. In un caso e nell'altro per accelerare la filtrazione converrà mettere duo o tre imbuti a filtrare uno sull'altro, affinchè la soluzione che esce dall'ultimo si abbia del tutto limpida. Usando ogni cura si riesce in dodici ore a raccogliere due o tre litri di filtrato. Quando fummo costretti ad interrompere la filtrazione col sopraggiungere della notte, le acque madri e quelle filtrate anche dopo un giorno o più di riposo si conservarono neutre in tutti i casi da noi presi in esame; si poteva esser sicuri quindi che non era avvenuta idrolisi del solfato

acido di alchile che contenevano, pur essendo rimasti alla temperatura dell'ambiente di circa 18°. Quest' osservazione ci fece risparmiare la cautela che avevamo adottato nei primi tempi di aggiungere qualche pezzettino di ghiaccio anche sui filtri. Il liquido filtrato veniva concentrato a piccola fiamma diretta ed acidificato con acido solforico. Il precipitato formatosi veniva raccolto su filtro e dopo le solite cure pesato. Dalla quantità di $BaSO_4$ ottenuto e dall'equazione di reazione si calcolavano la percentuale x di sostanza che era stata attaccata dall'acido solforico, dando H_2O ed acido solfonico o etere monoalchilsolforico, ed il numero n di particelle crioscopicamente attive che tale frazione forniva. Ammettendo che il resto della sostanza (100-x) si trovasse disciolto nell'acido solforico come sale $MHSO_4$ e dissociato completamente in due ioni. risultava:

$$i = \frac{(100 - x) 2 + xn}{100 \times 2} \qquad (I)$$

in cui i rappresenta il fattore di correzione pel quale bisognava moltiplicare i valori crioscopici sperimentali per ottenere quelli che la sostanza avrebbe forniti se non fosse stata intaccata affatto dall' H_2SO_4, ma vi si fosse disciolta soltanto sotto forma di quel sale, completamente dissociato in due ioni.

Nel calcolo dei pesi molecolari abbiamo continuato ad avvalerci della nostra costante K = 68.07, che riteniamo ancora la più accettabile per le ragioni che esporremo in appendice. Moltiplicando i valori da noi ottenuti per il rapporto 70,02 : 68.07 = 1,028 si hanno quelli corrispondenti alla costante 70,02 usata da Hantzsch, che, diremo fin da ora, differiscono di così poco, da non far modificare la natura degli apprezzamenti dei fenomeni che avvengono in soluzione solforica.

L'apparecchio ed il metodo usati sono quelli descritti nella memoria I, con le poche modificazioni utili apportate nella Nota II (Z. e G.); ed il termometro è sempre quello descritto nella Nota I, diviso in cinquantesimi di grado, che permette letture sino al millesimo con una lente d'ingrandimento.

I.

A) Eteri aciclici primari.

Hantzsch ha studiato soltanto il comportamento dell'etere etilico. Nella Nota I (Z. 284) per concentrazioni variabili da 0,0627 a 0,7691 % ottenne le seguenti percentuali di peso molecolare:

I serie: 72) , 66 , 63

II » : 70) , 65 , 62 , 62 , 60 , 60;

e nella revisione fatta nella Nota III (Z. 48) per concentrazioni che variano da 0,2027 a 0,7936:

63 , 56 , 55 , 55

Noi abbiamo ripetuto l'esperienze con l'etere etilico, e le abbiamo estese ad alcuni omologhi superiori, determinando contemporaneamente per tutti il grado di decomposizione che subivano in soluzione solforica, nel modo detto avanti. Gli eteri superiori furono preparati con un metodo nuovo in intima relazione con questi studi, che sarà descritto in una prossima pubblicazione. Qui ci limiteremo a dire che per avere i prodotti del tutto puri ed anidri si lavavano ripetutamente con acqua, si disseccavano su cloruro di calcio e poi i primi termini si fecero ricadere su sodio, e quelli superiori sull'ossido di calcio di recente preparazione. Nel distillare si raccoglieva, nella pipetta descritta nella nostra prima memoria, la frazione mediana a p. e. costante, che veniva direttamente usata per le esperienze.

1. Etere etilico: $(C_2H_5)_2O = 74$

La soluzione solforica è incolora ed anche dopo parecchi giorni rimane tale e nessun olio da essa si separa. Dopo tre mesi di riposo in tubo aperto è ancora incolora ed inodora, e diluendola con acqua si sviluppa l'odore di etere.

A causa della notevole volatilità di questo etere ci accorgemmo subito che versandolo nel solvente per mezzo d'una pipetta, come aveva fatto Hantzsch, si avevano inevitabili perdite, e perciò valori elevati per il peso molecolare ed irregolari, come mostra la seguente serie da noi ottenuta in tal modo:

H_2SO_4	Sostanza	Conc.	Abb. term.	Mol.	% di mol.
28,56	0,0862	1,040	1,640	43,49	58,76
	0,4964	1.738	2,850	41,51	56,10
	0,6730	2,357	4,025	39.85	53,85

Per superare questa difficoltà abbiamo impiegata una soluzione titolata, che preparammo versando su una quantità pesata d'acido solforico assoluto corretto una certa quantità d'etere e ritornando a pesare dopo aver agitato bene. Ottenemmo allora i seguenti risultati:

29,70	0,1938	0,653	1,105	40,21	54,34
31.07	0,3445	1,109	1,945	38,80	52,44
31.93	0,4371	1,369	2,445	38,10	51,49
33,43	0,6107	1,827	3,305	37,63	50,85

Gr. 0,8560 d'etere assoluto disciolti in gr. 21,5724 d'acido solforico assoluto corretto, trattati nel modo descritto avanti per determinare il solfato acido d'etile formatosi, fornirono gr. 0,0603 di $BaSO_4$. Secondo l'equazione di reazione:

$$(C_2H_5)_2O + 2H_2SO_4 = H_2O + 2C_2H_5HSO_4$$

ogni molecola d'etere ne dà una di $BaSO_4$, perciò $x = 2,23\%$ e $n = 2$ (le due molecole di $C_2H_5HSO_4$) $+ 1,7$ (l'acqua) $= 3,7$. Sostituendo nella (I) si ha:

$$i = \frac{(100 - 2,23)\,2 + 2,23 \times 3,7}{100 \times 2} = 1,0189;$$

e moltiplicando per questo valore di i le percentuali di molecola ottenute nelle esperienze crioscopiche, quelle che si sarebbero avute nel caso in cui nessuna decomposizione fosse avvenuta risultano:

55,36 ; 53,48 ; 52,46 ; 51,81

Sono tutte ben lontane dalle medie ottenute per l'acqua da Hantzsch di 60,16 e da noi di 58,67; e tutte, eccetto un po' la prima, molto vicine a 50, a dimostrare che l'etere etilico in soluzione solforica forma bisolfato di dietilossonio, il quale, come quelli d'ammonio, vi si trova quasi completamente dissociato in due ioni. Nessuna parte disciolta come etere libero che si possa dimostrare; difatti

agitando con ligroina a p. e. superiore a 100° la soluzione d'etere assoluto in acido solforico. preparata un po' in grande nelle condizioni crioscopiche, e distillando poscia questa, nelle prime porzioni non riuscimmo a constatarne alcuna traccia.

2. Etere propilico: $(C_3H_7)_2O = 102$.

La soluzione di questo etere in acido solforioo assoluto corretto rimane per qualche tempo quasi incolora, poi si va colorando in giallo citrino e diluendola con acqua riprecipita l'etere; ma lasciandola in riposo invece si colora in rosso, che va diventando sempre più intenso, mentre si va separando un po' di sostanza di aspetto resinoso. che non abbiamo studiata.

H_2SO_4	Sostanza	Conc.	Abb. term.	Mol.	% di mol.
28,42	0,1630	0,574	0,715	54.61	53,54
	0,3463	1.213	1,605	51,47	50,46
	0.5146	1.803	2,400	51,15	50.15
	0,6379	2.235	3,055	49,81	48,82
28,78	0,1334	0,485	0,590	56.00	54.90
	0,3918	1,425	1,815	53,46	52,41
	0.6306	2.294	2.960	52,76	51,73
	0.8384	3.050	4.035	51,46	50.45
	1,0120	3,318	5,010	50,52	49,48

Gr. 0,3386 d'etere, disciolti in gr. 21.3730 d'acido solforico assoluto corretto nelle condizioni crioscopiche, diedero gr. 0,0214 di $BaSO_4$. Da ciò si calcola $x = 2,74$, ed essendo anche qui $n = 3,7$, sostituendo nella (I) si ha $i = 1,0243$. Moltiplicando le percentuali crioscopiche di qui sopra per tale fattore i risultano i valori corretti:

I. serie: 54.78 ; 51.63 ; 51,31 ; 49.95

II. » ; 56,18 ; 53,63 ; 52,93 ; 51,64 ; 50.63.

L'etere propilico si comporta dunque del tutto come l'etilico.

3. Etere butilico normale: $(C_4H_9)_2O = 130$.

La soluzione di quest'etere si mostra fin dal primo istante un po' colorata in giallo chiaro. Diluita con acqua ridà etere inalterato. Col riposo prolungato si comporta come l'etere precedente.

H_2SO_4	Sostanza	Conc.	Abb. term.	Mol.	% di mol.
27,84	0,2635	0,946	1,000	64,43	49,56
	0,4022	1,454	1,520	64,70	49,77
	0,5516	1,981	2,130	63.30	48,70
30,07	0,2977	0,990	1,100	61,27	47,13
	0.5689	1.892	2,110	61.03	46,95
	0.9513	3,163	3,520	61,18	47,06

Gr. 0,5744 di quest'etere disoiolti in gr. 20,3878 d'ac. solforico assoluto corretto diedero, col solito metodo, gr. 0.0283 di $BaSO_4$; perciò $x = 2,793$, ed essendo sempre $n = 3,7$, sostituendo nella (I) risulta $i = 1,023$.

Moltiplicate per questo fattore le percentuali di molecola sopra ottenute diventano rispettivamente:

I. serie: 50,73 ; 50.94 ; 49,85

II. » 48,24 ; 48,66 ; 48,18.

Con quest'etere si ha dunque formazione completa di bisolfato d'ossonio e dissociazione pure completa in due ioni.

4. Etere isoamilico: $(C_5H_{11})_2O = 158$.

La soluzione di quest'etere in acido solforico assoluto corretto appena ottenuta è colorata in giallo, che diventa sempre più oscuro. Agitandola con ligroina nessuna traccia d'etere cede a questo solvente. Col riposo prolungato si comporta come i due eteri precedenti.

H_2SO_4	Sostanza	Conc.	Abb. term.	Mol.	% di mol.
20,03	0,1691	0,603	0,535	76,76	48,58
	0,3436	1,226	1,080	77,26	48,90
	0,5335	1,903	1,655	78,28	49,55
	0,7480	2,668	2.395	75,84	48,00
26,75	0,2424	0,906	0,785	78,58	49,73
	0,7418	2,797	2,435	78,20	49,49

Gr, 0,4415 di quest'etere disciolti in gr. 25,2310 di H_2SO_4 nelle solite condizioni diedero gr. 0,0187 di $BaSO_4$; cioè $x = 2,87$. ed essendo sempre $n = 3,7$, sostituendo nella (I) risulta $i = 1,024$, per cui i valori che si sarebbero ottenuti se nessuna formazione di

acido isoamilsolforico ed acqua fosse avvenuta sarebbero stati rispettivamente:

I. serie: 49.74 ; 50.07 ; 50.74 ; 49,15.

II. » : 50,92 ; 50,68.

Continua in questo termine pure in misura completa la formazione del bisolfato d'ossonio e la sua dissociazione pure completa in due ioni.

5. Etere eptilico normale: $(C_7H_{15})_2O = 214$.

La soluzione appena ottenuta è gialla, ma dopo 24 ore si trova di colorito rosso ciliegia. Diluendola allora precipita dell'olio che scolora poco l'acqua di bromo.

H_2SO_4	Sostanza	Conc.	Abb. term.	Mol.	$^0/_0$ di mol.
26,05	0,1806	0,693	0,435	108,5	50,69
	0,3942	1.513	0,945	109,0	50,94
	0,5968	2.291	1,465	106,4	49,75
26,69	0,2328	0,872	0,515	115.3	53.87
	0,4727	1,771	1,055	114,2	53,40
	0.6842	2.563	1,530	114,1	53.30
27,98	0,2121	0,758	0,445	115.9	54.18
	0.4158	1.486	0,920	110.0	51,38
	0,6277	2.243	1.360	112.3	52,47

Gr. 0,5061 di sostanza disciolti in gr. 23,0489 di H_2SO_4 nelle solite condizioni diedero gr. 0.0148 di $BaSO_4$; essendo perciò $x = 2.68$ e sempre $n = 3,7$, sostituendo nella (I) risulta $i = 1,022$; e moltiplicando per questo le percentuali di sopra, i valori che si sarebbero ottenuti se nessuna decomposizione dell'etere fosse avvenuta in acido eptilsolforico ed acqua sarebbero stati rispettivamente:

I. serie: 51,80 ; 52,06 ; 50,84.

II. » : 55,05 ; 54.57 ; 54,47.

III. » : 55,37 ; 52.51 ; 53,62.

Essendo alcuni di questi valori un po' più elevati del 50 $^0/_0$, analogamente a quanto abbiamo visto con gli eteri etilico e propilico ripetemmo con una certa quantità di quest'etere, disciolto in H_2SO_4 nelle condizioni crioscopiche, il trattamento con etere di petrolio.

ed anche in questo caso non riuscimmo ad asportare alcuna traccia di sostanza.

B) **Eteri ciclici.**

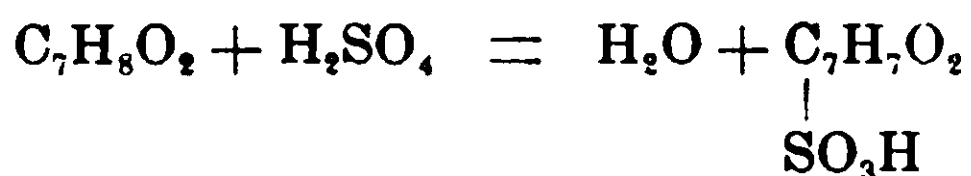
Di questi eteri Hantzsch ha studiato il dimetilpirone. e per concentrazioni che variano da 0,264 a 1,279 $^0/_0$ ottenne dal 70 al 90 $^0/_0$ di molecola (Z. I.. 288). Studiò inoltre i tre polimeri: paracetaldeide, metacetaldeide e paraformaldeide (Ib. 289 e 290).

Noi abbiamo ripetuto lo studio di tutte queste sostanze, eccetto la metacetaldeide. Tuttavia quello dei due polimeri. un po' complesso. lo pubblicheremo nella memoria in cui esporremo il comportamento delle sostanze con ossigeno carbonilico. Qui ci limiteremo a riportare i risultati ottenuti col:

Dimetilpirone: $C_7H_8O = 124$.

H_2SO_4	Sostanza	Conc.	Abb. term.	Mol.	$^0/_0$ di mol.
29,17	0.3080	1.056	1.105	65.05	52,45
	0.5732	1,965	2.155	62,07	50,06
28.74	0,1454	0,506	0.547	62.93	50,75

Gr. 0,4794 di sostanza disciolta in gr. 20.5992 dell'ac. solforico usato come solvente crioscopico diedero. col solito trattamento, gr. 0,0090 di $BaSO_4$. Secondo l'equazione di reazione:

$$C_7H_8O_2 + H_2SO_4 = H_2O + \underset{\displaystyle SO_3H}{\underset{|}{C_7H_7O_2}}$$

risultano $x = 2.12$ $^0/_0$ ed $n = 2.7$. ammettendo. in mancanza di nostre esperienze. come esatte le indicazioni date da Hantzsch sugli acidi solfonici (Z. III). Sostituendo nella (I) risulta $i = 1,007$. I tre valori ottenuti crioscopicamente moltiplicati per questo fattore di correzione diventano rispettivamente 52.8: 50,4 e 51,10. Quindi anche questo corpo in soluzione solforica dà quasi completamente bisolfato di ossonio. dissociato pure completamente in due ioni; e le determinazieni opposte di Hantzsch debbono ritenersi come molto errate.

Agitando la soluzione solforica con etere di petrolio non estraemmo alcuna traccia di sostanza.

E però, riassumendo questa parte del lavoro, resta dimostrato che l'attacco che subiscono nelle condizioni crioscopiche gli eteri primari ed il dimetilpirone nel disciogliersi in acido solforico assoluto corretto è molto limitato; e difatti per tutti e sei i termini da noi presi in esame i valori della percentuale di decomposizione x variano da un minimo di 2,12, che si ha col dimetilpirone e 2,23 con l'etere etilico, ed un massimo di 2,87 %, che abbiamo ottenuto con l'etere isoamilico. Tuttavia esso era sfuggito ad Hantzsch. Il fattore di correzione i risulta per tutti gli eteri alifatici di circa 0.02 superiore all'unità, e di ancora meno nel dimetilpirone, cioè di quantità quasi trascusabile: introducendo tuttavia questa correzione nei risultati crioscopici si ricava che tutti danno solfato acido di ossonio dissociati; i valori coincidono quasi tutti, nei limiti di errori sperimentali, col 50 % di molecola, se si fa eccezione della prima determinazione, che con gli eteri etilico, propilico ed eptilico ha dato 55 e col dimetilpirone 52 %, cifre però sempre molto inferiori alla media dell'acqua 58,67; la quale inoltre si mantiene quasi costante col crescere della concentrazione, mentre le percentuali degli eteri subito discendono a circa 50 %. L'etere di petrolio o la ligroina non asportano dalle soluzioni solforiche di questi eteri alcuna traccia di sostanza libera.

II.

Esteri.

Hantzsch ha studiato crioscopicamente parecchi esteri, ma con fini diversi; perciò le determinazioni si trovano sparse in varii punti delle di lui memorie. Raccogliendole assieme risulta evidente una grande disparità nel loro comportamento. Ecco difatti quanto egli ha ottenuto con ciascuno di essi:

	Esteri	Conc.	% di mol.
I.	Acetato d'etile (Z. I. 285)	0,190 a 0,980	64 ; 63 : 60 ; 55
II.	Est. etil. dell'ac. idrazindicarbonico (Z. I. 280) . .	0,162 a 0,670	51 ; 50 ; 50
III.	Solf. dimetil. (Z. I. 270 e 274)	0,070 a 1,058	96,8 ; 100 ; 100 ; 98,4
IV.	Bisolfato di metile (Z. III. 56)	0,239 a 1,321	103 ; 104 ; 100 ; 95 ; 91 ; 89
V.	Bisolfato d'etile (Z. III. 57)	1,062 a 2,354	94,3 ; 86,5 ; 87
VI.	Nitrato d'etile (Z. I. 292)	0.204 a 0,576	25 ; 24 ; 23

Con nessuno di questi prodotti egli ha ricercato direttamente se subissero delle modificazioni nello sciogliersi in ac. solforico; ma credette sufficiente, per escludere ciò, in qualche caso versare la soluzione solforica in ghiaccio ed osservare che si riotteneva dell'ester primitivo, senza curarsi di determinare in quale quantità. Malgrado questa insufficienza d'indagini dai dati crioscopici sopra riportati ha ricavato le seguenti conclusioni:

I. Che l'acetato d'etile, scelto a rappresentante degli esteri grassi, si comporta come l'acqua, l'etere, l'antrachinone, etc., e cioè nel disciogliersi in acido solforico la sua molecola resta non decomposta e dà il sale di ossonio in quantità tale da risultare un peso molecolare di circa due terzi di molecola;

II. Che l'ester idrazindicarbonico si comporta come i metalli bivalenti, malgrado la presenza nella sua molecola di 4 atomi salificabili, cioè due di azoto e due di ossigeno etereo;

III. Che il solfato dimetilico non dia nè sale ossonico nè solfato acido, perchè le molecole crioscopicamente risultano del tutto intere;

IV. Che i solfati acidi di metile e di etile non si ionizzano in soluzione solforica;

V. Che il nitrato etilico si decomponga completamente i bisolfato di etile ed acido nitrico;

Pertanto a giudicare dal comportamento dell' acetato d' etile gli esteri sarebbero delle basi ossoniche di uguale affinità di combinazione degli eteri, dei metalli alcalini, etc.; invece non lo sarebbero affatto a giudicare dal comportamento delle sostanze 2, 3, 4 e 5. Inoltre mentre i termini 1, 2, 3 e 4 sarebbero del tutto stabili in acido solforico, il nitrato etilico sarebbe eccezionalmente instabile, tanto da rimanere la sua molecola completamente da esso decomposta.

Lo studio metodico di questa interessante classe di corpi, che noi abbiamo fatto, ci ha condotto a constatare, oltre la solita erronea elevatezza delle cifre ottenute da Hantzsch, il fatto interessante che gli esteri hanno comportamento del tutto sistematico. che si modifica per gradi, e per gradi si riattacca a quello degli eteri; esso quindi vale a fornirci per la prima volta un concetto molto preciso sull'importante questione dell'attitudine che ha l'os-

sigeno a dare nei suoi composti organici sali di ossonio, rispetto a quella analoga di altri elementi.

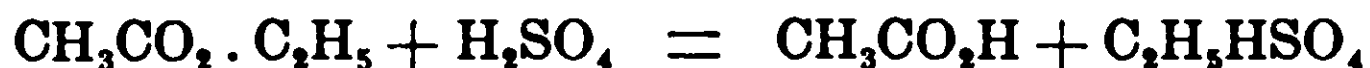
Dei termini da noi usati alcuni ci furono forniti dalla fabbrica C. A. F. Kahlbaum, altri furono preparati da noi. Prima d'impiegarli venivano sempre lavati con acqua finchè questa presentava reazione neutra, disseccati bene con $CaCl_2$ e distillati raccogliendo la frazione mediana, da usare in crioscopia, direttamente nella nostra solita pipetta.

A) Esteri organici.

1. *Acetato d'etile:* $CH_3CO_2 . C_2H_5 = 88$

H_2SO_4	Sostanza	Conc.	Abb. term.	Mol.	% di mol.
25,96	0,1139	0,439	0.648	46,08	52,37
	0,2083	0,802	1,168	46,77	53,14
	0,3912	1,507	2,235	45,90	52,16
	0,5804	2,236	3,423	44,46	50,52
27,52	0,3030	1,101	1,630	45,98	52,25
	0,4258	1,547	2,325	45,30	51,48

Gr. 0,2794 di ester disciolti, nelle condizioni crioscopiche, in gr. 20,9375 di ac. solforico assoluto corretto e trattati nel solito modo fornirono gr. 0,1136 di $BaSO_4$, corrispondenti al 15,33 % (x) d'ester decompostosi secondo l'equazione:

$$CH_3CO_2 . C_2H_5 + H_2SO_4 = CH_3CO_2H + C_2H_5HSO_4$$

Di questi due acidi formatisi le esperienze da noi eseguite con l'ac. acetico, che pubblicheremo in altro lavoro, ci hanno dato in acido solforico da 55,13 a 52,73 % di mol. Ammettendo che per l'etilsolforico sia esatto il valore ottenuto da Hantzsch, e confermato indirettamente da noi nello studio degli alcooli, cioè che dia molecola intera, risulta per quella frazione $n = 2,8$ circa; e sostituendo nella (I) si ha $i = 1,06$.

Moltiplicando i dati crioscopici sudetti per questo fattore di correzione risulta:

I. serie: 55,51 ; 56,33 ; 55,30 ; 53,55.

II. » 55,38 ; 54,57.

Le percentuali cioè restano costantemente più elevate di quelle degli eteri semplici, sebbene di poco.

2. Monocloroacetato d'etile: $CH_2ClCO_2 . C_2H_5 = 125,5$.

H_2SO_4	Sostanza	Conc.	Abb. term.	Mol.	% di mol.
25.21	0.2487	0.986	0,990	67,83	55,37
	0,7131	2,829	2,805	68.65	56,03
	0,9843	3,905	3,890	68,32	55,77
	1.1430	4.534	4,570	67,54	55,14
25.89	0.1561	0,603	0,598	68,63	56.02
	0.3921	1,515	1,518	67,91	55,44
	0,6778	2,618	2,598	68.59	56,00
	1.0352	3,998	4.018	67.74	55,30

Gr. 0,3071 d'etere disciolti nelle condizioni crioscopiche in gr. 20.9538 d'ac. solforico assoluto corretto dopo 50' trattati con soluzione di barite nel solito modo fornirono gr. 0,1927 di $BaSO_4$. Da ciò, con equazione di reazione analoga a quella dell'ester precedente, si calcolano $x = 32,94$ %; $n = 2,7$ (accettando temporaneamente per l'ac. monocloroacetico le percentuali ottenute da Hantzsch Z. I, 285) ed $i = 1.11$. Le cifre sudette, moltiplicate per questo termine di correzione. diventano:

I. serie: 61.46 ; 62.19 ; 61.90 ; 61.20.
II. » : 62.18 ; 61,53 ; 62,16 ; 61,38.

Dai risultati ottenuti con questi due esteri rileviamo anzitutto che non è vero quanto aveva ammesso Hantzsch che l'acetato di etile si disciolga nell'acido solforico senza decomporsi nei due acidi corrispondenti: l'esperienza diretta ci ha dimostrato invece che nelle condizioni crioscopiche se ne decompone il 15.35 %.

E poichè col monocloroacetato d'etile tale decomposizione raggiunge il 32.9 %; mentre per l'ossido dietilico era il 2.23 %, si può concludere che col crescere del potere negativo di uno dei radicali uniti all'ossigeno aumenta la tendenza della molecola organica con ossigeno etereo a reagire con l'acido solforico, decomponendosi.

Tenendo conto dei valori corretti ottenuti per i pesi molecolari si osserva che mentre per l'acetato d'etile si è avuto il 55 % di mol., per il monocloroacetato d'etile circa il 62 %; e poichè con gli eteri semplici e ciclici si è invece ottenuto circa il 50 %, o solo

poco più, si può affermare che gli esteri sono delle basi ossoniche più deboli degli eteri, e tanto più quanto più negativo è il radicale acido che contengono; difatti i sali ossonici che formano in soluzione solforica sono sempre più molecolarmente dissociati, malgrado il grande eccesso di uno dei prodotti di decomposizione, cioè dell'acido solforico.

Siamo riusciti a dimostrare questa dissociazione col cloroacetato d'etile, perchè agitando la soluzione solforica fredda con etere di petrolio, filtrando questo più volte su carta asciutta e riducendo a piccolo volume, abbiamo trovato nella soluzione residua del cloro organico, dovuto al monocloroacetato di etile non salificato, che eravamo riusciti così ad asportare in parte.

Dove è dunque quella uniformità di comportamento voluta da Hantzsch di tutte le sostanze organiche ed inorganiche monovalenti capaci di dar sali in soluzione nell'acido solforico per uniforme retrogradazione ionica? Come mai si può sostenere che l'acqua dia sale di ossonio in soluzione solforica se essa non contiene radicali negativi nella molecola e tuttavia dà il 58,67 $^0/_0$ di molecola sia a basse che ad elevate concentrazioni?

Tutto quanto abbiamo ricavato noi invece è in perfetto accordo con ciò che si conosceva finora per altre vie su questi tipi di composti. E' noto difatti che mentre di molti eteri aciclici e ciclici si erano potuti preparare finora parecchi sali allo stato libero, molto più raramente e difficilmente vi si è riuscito per gli esteri. E resta così giustificato quanto accennammo avanti che cioè l'acido solforico usato come solvente crioscopico sarà la sostanza più adatta a metterci in evidenza queste graduali differenze, e fin dove possa arrivare il potere basico dell'ossigeno nei suoi composti e di tutti gli elementi in genere, nella forma adatta di combinazione, per quanto troppo debole potrà essere talvolta tale potere, e con altri mezzi di indagine venga a sfuggire all'osservatore.

La dimostrazione poi così data, che nel disciogliere gli esteri in H_2SO_4 avvengono sempre i seguenti tre fenomeni:

1. Formazione del solfato acido d'ossonio e conseguente sua dissociazione in due ioni:

2. Dissociazione molecolare di parte di detto sale;

3. Decomposizione parziale dell'ester in due acidi (solfato acido dell'alchile ed acido corrispondente al radicale contenuto); ci permette di spiegare perchè molti esteri, malgrado questa complessità di fenomeni che subiscono assieme in soluzione solforica, diano crioscopicamente cifre grezze che si avvicinano quasi tutte al 50 % di mol.

Difatti di queste tre scissioni la seconda tende a fornire valori superiori al 50 %; al contrario inferiori la terza; ma poichè l'una e l'altra dipendono dalla medesima causa, cioè dalla negatività (o forse solo complessità della molecola), come abbiamo esposto, questi due risultati opposti in gran parte si compensano alle diverse concentrazioni, mentre conserva tutta la sua efficacia la dissociazione biionica della parte di ester che ha fornito il sale acido.

L'esattezza di questa osservazione risulta, oltre che dai due termini presi in esame, anche dai dati ottenuti coi seguenti altri esteri, nei quali abbiamo limitato la ricerca alla determinazione crioscopica grezza soltanto.

3. Formiato d'isoamile: $HCO_2.C_5H_{11} = 116$.

H_2SO_4	Sostanza	Conc.	Abb. term.	Mol.	% di mol.
27,57	0.3351	1.215	1,523	54.32	46.83
	0 5679	2,060	2.663	52,65	45,39
	0.8438	3.060	4,003	52,04	44.87
26,27	0,1770	0.674	0,830	55.25	47.64
	0.2743	1.044	1,385	51,36	44,28
	0.6061	2,307	3,035	51.74	44.61

La soluzione solforica di quest'etere è colorata in giallognolo e col riposo in rosso aranciato. Versandola in acqua ghiacciata, dopo qualche tempo dà forte intorbidamento oleoso; e le acque decolorano quella di bromo e danno col solito metodo sale solubile di bario.

4. **Acetato d'isoamile**: $CH_3CO_2 . C_5H_{11} = 130$.

H_2SO_4	Sostanza	Conc.	Abb. term.	Mol.	$^0/_0$ di mol.
26.90	0,1507	0,560	0.618	61,71	47,46
	0.2596	0,965	1.080	60,82	46,79
	0,4169	1,550	1.710	61.63	47,41
	0.5242	1,994	2.190	60.57	46.70
27.90	0,3433	1,230	1.385	60.53	46,56
	0,4474	1,604	1,795	60,82	46.78
	0,5524	1,980	2,225	60.57	46,60

La soluzione solforica è di colorito giallo e col solito metodo fornisce sale di bario solubile.

5. **Isobutirato d'isoamile** : $C_3H_7CO_2 . C_5H_{11} = 158$.

H_2SO_4	Sostanza	Conc.	Abb. term.	Mol.	$^0/_0$ di mol.
27,86	0.1745	0,626	0,572	74,54	47.17
	0,3662	1,314	1,200	74.56	47,30
	0.5165	1,858	1.680	75,29	47.65
	0.7031	2.530	2.350	73.10	46.27
28.65	0.1490	0,520	0,473	74.85	47,37
	0.2980	1,040	0.963	73,52	46,53
	0,4563	1,593	1,488	72,86	46.12

Versando la soluzione in acqua si ha forte intorbidamento e vi si riscontrano sali solubili di bario.

B) Esteri inorganici.

Abbiamo studiato finora i tre nitrati etilico, isoamilico e butilico secondario, il nitrito di isoamile ed il solfato neutro di metile.

Mescolando ciascuno degli esteri azotati con una certa quantità di ac. solforico assoluto corretto a temperatura ordinaria, dopo breve tempo, variabile un po' colla natura dell'ester, la concentrazione della soluzione e la temperatura dell'ambiente, avviene energica reazione con svolgimento di vapori nitrosi e forte inalzamento di temperatura. Operando invece nelle condizioni crioscopiche, cioè a freddo ed aggiungendo l'ester a piccole porzioni, non si nota alcuna reazione, ed affinchè questa avvenga è necessario riscaldare. Abbandonando a sè a freddo la soluzione per molto tempo si osserva soltanto che a poco a poco diventa bruna.

1. Nitrato etilico: $NO_3 . C_2H_5 = 91$.

H_2SO_4	Sostanza	Conc.	Abb. term.	Mol.	% di mol.
27,16	0,2239	0,821	2,995	18,66	20,51
	0,4732	1,736	6,445	18,33	20,15
26,05	0,1332	0,511	1,780	19,55	21,48
	0,3704	1,421	5,110	19,29	21,20
	0,5104	1,959	7,165	18,61	20,46

La soluzione solforica ottenuta per queste determinazioni è limpida e si è compita senza apparente reazione.

2. Nitrato isoamilico: $NO_3 . C_5H_{11} = 133$.

H_2SO_4	Sostanza	Conc.	Abb. term.	Mol.	% di mol.
26,70	0,4744	1,777	3,928	30,79	23,15
	0,7900	2,959	6,663	30,23	22,73
26,44	0,1256	0,475	1,119	28,90	21,73
	0,3324	1,257	2,739	31,24	23,49
	0,6919	2,677	5,829	31,27	23,51

I risultati da noi ottenuti con questi due nitrati sono un po' inferiori a quelli pubblicati da Hantzsch per il nitrato etilico, che abbiamo riportato avanti e davano circa il quarto di molecola. I nostri si avvicinano invece al quinto senza raggiungerlo del tutto.

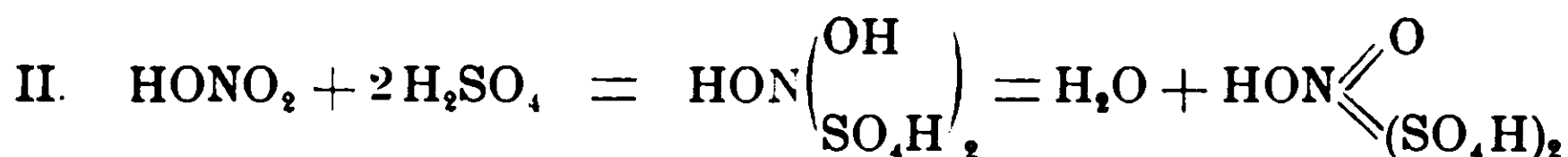
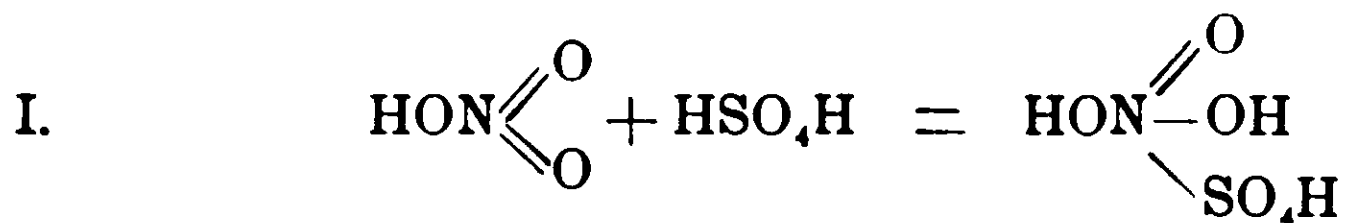
La depressione così bassa indica che è avvenuta la completa decomposizione acida di quelle molecole nella soluzione solforica.

$$NO_3 . R + H_2SO_4 = RHSO_4 + HNO_3$$

ammessa pure da Hantzsch nella sua prima Nota, quantunque allora non avesse ottenuto risultati esatti per l'acido nitrico.

Dimostrano inoltre che delle due equazioni di reazione date da lui nella Nota terza (Z. 59) per la soluzione di questo acido in acido solforico:

$$\text{I.} \quad HON\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix} + HSO_4H = HON\begin{matrix}\nearrow O\\ -OH\\ \searrow SO_4H\end{matrix}$$

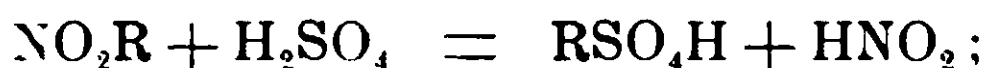
$$\text{II.} \quad HONO_2 + 2H_2SO_4 = HON\begin{pmatrix}OH\\ SO_4H\end{pmatrix}_2 = H_2O + HON\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow (SO_4H)_2\end{matrix}$$

è più accettabile la seconda, perchè anzitutto con la prima si dovrebbe ammettere che tutti e tre gli atomi d'idrogeno dell'acido che risulta siano ionizzati in acido solforico, ciò che non si riscontra in altri casi analoghi; e gli esteri nitrici avrebbero dovuto dare la quinta parte di molecola; mentre come abbiamo visto forniscono sempre cifre un po' superiori. Con l'equazione seconda invece, dei due prodotti di reazione l'acqua, come è noto, dà particelle 1,7; e se ammettiamo che ne dia soltanto due l'acido, come è probabile anche pel comportamento analogo dell'acido nitroso, di cui parleremo appresso, risulterebbe che l'acido nitrico dovrebbe dare particelle attive 3,7, ed i nitrati eterei perciò 4,7, aggiungendovene cioè ancora una per il solfato acido d'alchile; le loro molecole dovrebbero quindi risultare $\frac{100}{4,7} = 21,5$, valore che coincide con quello ottenuto nelle nostre esperienze.

Valori concordanti con quelli dei nitrati abbiamo ottenuti col:

3. Nitrito di isoamile: $NO_2C_5H_{11} = 117$.

H_2SO_4	Sostanza	Conc.	Abb. term.	Mol.	% di mol.
27,24	0,1610	0,591	1,510	26.65	22.8
	0,2729	1,002	2,690	25,35	21,7
	0,5036	1,867	4,730	26,87	23,0
27,47	0,0768	0,279	0,700	27,18	23,2
	0,2352	0,856	2,070	28,16	24.1
	0,4505	1,640	4,140	26,96	23.0

Anche in questo caso è da ritenere pertanto sia avvenuta anzitutto la decomposizione acida dell'ester:

$$NO_2R + H_2SO_4 = RSO_4H + HNO_2;$$

e che poi l'acido nitroso abbia reagito, analogamente all' HNO_3, con 2 mol. di H_2SO_4, dando acqua ed un acido corrispondente a quello dell'acido nitrico, meno un atomo di ossigeno:

$$HONO + 2H_2SO_4 = HON(SO_4H)_2$$

cioè l'idrossilammindisolforico, anch'esso dissociabile in due ioni [1].

[1] Valori un po' più grandi del 50 % ha ottenuto Hantzsch nello studio diretto dell'acido nitroso (Z. III, 57).

Pertanto anche per i nitriti si hanno in soluzione solforica complessivamente particelle 4.7 crioscopicamente attive; cioè pure delle percentuali di molecole $\frac{100}{4,7} = 21,5$ concordemente ai valori forniti dalle nostre esperienze. Ora se mettiamo in relazione questi risultati ottenuti coi nitrati e nitriti con quelli riportati avanti per gli eteri e gli esteri organici, si vede che col crescere ancora del potere negativo del radicale acido, contenuto nella molecola, raggiunge il suo massimo il fenomeno della decomposizione acida della molecola e non si ha più alcuna traccia di sale d'ossonio.

4. **Nitrato butilico secondario**: $NO_3 . C_4H_{11} = 121$.

Riporteremo pure i risultati ottenuti col nitrato butilico secondario, perchè istruttivi:

H_2SO_4	Sostanza	Conc.	Abb. term.	Mol.	% di mol
29,67	0,2068	0,695	1.628	29,14	24.50
	0,5328	1,797	2.562	29.17	24,51
26,65	0,0698	0.262	0.597	29,86	25.10
	0.2300	0,863	1,939	30,30	25.46
	0,4836	1.814	4,049	30,51	25,64

Anche negli esteri sussistono le dfferenze per gli alcooli primarî e secondarî che abbiamo dimostrato nella nostra Nota III; le percentuali di molecola più elevate di quelle degli esteri precedenti ottenute in questo caso dimostrano difatti che il solfato acido di butile secondario formatosi in acido solforico si decompone in parte in H_2SO_4 ed idrocarburo non saturo insolubile, e perciò crioscooicamente inattivo. La soluzione solforica si colora in bruno anche durante l'esecuzione delle esperienze.

5. **Solfato dimetilico**: $SO_4(CH_3)_2 = 126$.

I risultati che abbiamo ottenuti con gli esteri rendevano per lo meno poco probabili quelli pubblicati da Hantzsch per il solfato metilico, per il quale aveva ricavato valori così corrispondenti a quelli calcolati per la molecola intera, che si avvalse pure di essi per ricavare la costante crioscopica del solvente.

Invero nell'incominciare questo nostro studio sull'acido solforico avevamo cimentato pure quest'ester per determinare la costante;

ma i risultati ottenuti erano così differenti da quelli ricavati con l'ossicloruro di fosforo ed il cloruro di solforile, ed anche tra di loro nella medesima serie e tra una serie ed un'altra di determinazioni, che tralasciammo di pubblicarli.

Ora abbiamo voluto riprendere questo studio per completare di definire il comportamento degli esteri, ed i risultati nuovi hanno confermato l'esattezza delle nostre precedenti esperienze, ed hanno mostrato un altro grave errore sperimentale commesso da Hantzsch. Assieme poi alla solita determinazione ponderale del grado di decomposizione ci hanno rivelato un fenomeno molto interessante che avviene nelle soluzioni solforiche, che arreca non poca luce in tutte queste ricerche.

Ecco difatti i valori ottenuti in quattro serie, con prodotto identico per le prime due e nuovamente purificato per le due ultime (la purificazione fu eseguita lavando con acqua sino a reazione del tutto neutra di questa, essiccando su $CaCl_2$ o su Na_2SO_4 anidro, distillando frazionatamente a pressione molto rarefatta e raccogliendo per lo studio la frazione mediana a p. e. costante.

H_2SO_4	$SO_4(CH_3)_2$	Conc.	Abb. term.	Mol.	$^0/_0$ di mol.
27.81	0,3162	1,137	0.640	120.9	95,98
	0,7362	2.647	1.545	116,6	92,57
	0,9385	3.375	2,015	114,0	90,48
	1.2606	4.534	2,800	110,2	87.49
26,08	0,2545	0,971	0,541	122.2	97,00
	0,5993	2.298	1,311	119.3	94,69
	1,1465	4,394	2.716	110,1	87,10
	1,1349	5.502	3,411	108,8	86,39
27,416	0,3356	1,224	0,720	115,7	91,85
	0 5696	2,077	1,250	113,1	89,8
	0,9878	3,603	2.185	112.2	89.1
27,031	0,2277	0,842	0.470	122,0	96,83
	0.3365	1,245	0.710	119.3	94,73
	0,4765	1,763	1.020	117.6	93.37
	0,6482	2.398	1.400	116,5	92.52
	0.7813	2.890	1,720	114,4	90,79
	0.9871	3,652	2.220	112,0	88,87
	1.4118	5.223	3.320	107.3	85,09

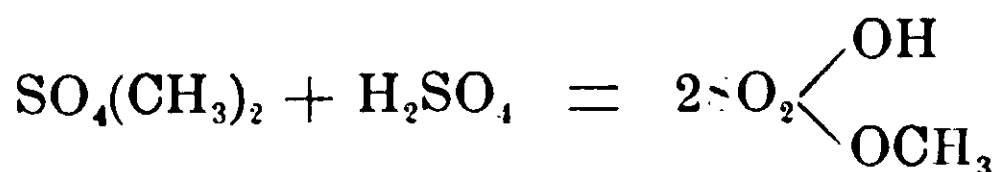
Evidentemente quindi fin dal primo istante una parte non trascurabile dell'ester neutro si trasforma in ester acido, quantità che va aumentando col tempo, e da ciò i valori sempre più bassi che si ottengono nella serie col crescere della concentrazione.

Volendo confermare questa interpretazione sciogliemmo gr. 0,9140 di ester neutro, nelle condizioni crioscopiche, in gr. 21,022 di acido solforico assoluto corretto, dopo mezz'ora d'agitazione, tenendo sempre il recipiente in ghiaccio, versammo tutto in soluzione fredda di barite: ed operando come al solito, ottenemmo gr. 0.7634 di $BaSO_4$ che, al disopra di ogni aspettativa, corrispondeva al 45,16 % d'etere che si sarebbe decompostò in quella mezz'ora in solfato acido.

Ripetendo la determinazione in condizioni identiche gr. 0,8083 di solfato dimetilico disciolto in gr. 20,1204 d'acido solforico assoluto corretto ci diedero gr. 0.6692 di $BaSO_4$, per cui si calcola $x = 44,73$ %.

Media di $x = 44.95$. che si può assumere 45 %.

Ammettendo che l'equazione di reazione sia stata la seguente:

$$SO_4(CH_3)_2 + H_2SO_4 = 2SO_2\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases}$$

risultano $n = 2$:

$$i = \frac{(100 - 45) + 45 \times 2}{100} = 1,45:$$

ed i risultati crioscopici sopra riportati moltiplicati per questo fat-fattore di correzione diventano rispettivamente:

I. serie:	139.1	134,2	131,2	126,3			
II. » :	141,3	137.3	126,6	125.3			
III. » :	133,2	130,2	129,2				
IV. » :	139,7	137,3	135,4	134,1	131,6	128,8	123,2.

Attribuendo quindi il $BaSO_4$ raccolto in quelle due determinazioni tutto a formazione di CH_3SO_4H. risulta troppo elevato il fattore di correzione; perchè anche per le soluzioni più concentrate conduce a valori corretti molto superiori al 100 %.

E' necessario perciò ammettere che esso sia stato fornito non soltanto dal bisolfato di metile, bensì assieme a questo, o da solo, da un solfato acido complesso, come per es. $(CH_3)_2(SO_4H)_2$; il quale

pur contenendo intera la molecola del solfato dimetilico e quindi restando n = 1, possa esser capace di dare anch'esso sale di bario solubile e stabile. Ben altro, come si vede, che le molecole tutte intere trovate da Hantzsch!

Concludendo adunque anche intorno al comportamento generale degli esteri, possiamo asserire che uno degli atomi dell'ossigeno di questi composti, che è da ritenere sia l'etereo, è suscettibile come quello degli eteri ossidi di dar sale d'ossonio in soluzione solforica. Tale tendenza diminuisce con l'aumentare della elettronegatività dei radicali legati all'ossigeno (forse anche della complessità); cosicchè se è già un pò inferiore alla normale nell'acetato d'etile, come mostrano le percentuali di molecola corrette che si presentano costantemente un pó più elevate di 50,10, è ancora di più nel monocloroacetato d'etile, e pare sia sparita del tutto negli esteri degli acidi inorganici. In senso inverso procede l'attitudine a lasciarsi decomporre dall'H_2SO_4. Inoltre il solfato dimetilico in soluzione solforica dà origine a formazione di solfati acidi complessi, e di questo interessante fenomeno, così scoperto, è necessario pure tener conto nell'interpretare qualche anomalia crioscopica che si presenta a preferenza nelle prime concentrazioni di sostanze salificabili in H_2SO_4, ma nelle quali non si può ugualmente dimostrare.

APPENDICE.

Risponderemo ora il più brevemente possibile all'ultima replica di Hantzsch (Z. IV e G. II), tanto più perchè da ciò che abbiamo esposto avanti è risultata, con l'evidenza dei fatti addotti, gran parte di quanto ci toccava di dire.

Rileviamo anzitutto che egli è stato costretto a ritirare l'accusa che ci aveva mosso nella sua polemica precedente, che cioè le sostanze da noi impiegate contenessero acqua, e perciò fornivano valori più bassi dei suoi. Difatti egli dice ora testualmente (Z. 211 e G. 520). « Poichè la supposizione da me prima esposta che alcune sostanze assai igroscopiche studiate da Oddo e Scandola, anzitutto basi piridiche, non fossero completamente secche, secondo le nuove determinazioni di Oddo non può essere più sostenuta, etc. ». Eppure

questa accusa formava la base di tutte le censure da lui allora mosse al nostro lavoro, per le quali basta rammentare il titolo di quella nota « Berichtigung der Arbeit von O. u. S. » per farne ricordare pure le pretensioni.

Questa disdetta avrebbe indotto qualunque altro chimico a scrivere la nuova polemica contro di noi con molto maggiore ponderazione; invece in Hantzsch ne ha esaltato le singolari e ben note qualità di polemista. E però vedremo da quanto segue quale documento contro di se stesso egli è riuscito a consegnare alla letteratura.

1. *Apparecchio* — Non è vero quanto egli asserisce (G. 520) che noi usiamo un termometro che comprende 31° divisi in decimi e che agitiamo a mano. Quel termometro fu impiegato soltanto per alcune serie con l'acqua, quando volemmo sperimentare forti concentrazioni, che ci diedero sino a 30°,75 d'abbassamento; e permetteva tuttavia letture sensibili sino al centesimo (Nota II Z. 147 e G. 578). Per tutte le altre sostanze abbiano ripetuto d'aver usato quello descritto nella nota I, che ha una scala di dieci gradi, ciascuno dei quali diviso in cinquantesimi, abbastanza larghi, che con una lente permettono la lettura fino al millesimo. L'agitazione a mano poi, del resto ottima, ma un po' faticosa, fu smessa a partire dalla nota II, nella quale descrivemmo quella meccanica adottata ed indicata poi sempre.

E' la seconda volta che Hantzsch si permette di presentare ai lettori le nostre cose in modo diverso di come le abbiamo eseguite e chiaramente pubblicate (Nota II, Z. 139 e G. 569). Sarà poi l'ultima?

Senza andare fantasticando cause di errori che non esistono, a noi sembra che la differenza essenziale fra il suo apparecchio ed il nostro stia nel fatto che il suo è inutilmente troppo grande, perchè a bolla e richiede per il funzionamento circa gr. 90 di solvente; il nostro invece è molto più piccolo, perchè tubolare e ne richiede circa gr. 26; e data la natura del solvente e delle reazioni che avvengono in seno ad esso, che siamo venuti dimostrando nelle nostre memorie, la più lunga durata di tempo che occorre per le di lui determinazioni potrebbe giustificare forse alcune tra le nostre divergenze nei risultati sperimentali. E' un'ipotesi questa

però che facciamo con riserva, e che non mancheremo di controllare se potremo procurarci un apparecchio simile al suo.

2. *Solvente.* — Mostrammo nella Nota II (Z. 151 e G. 583) che togliendo alle determinazioni con le basi eseguite da Hantzsch le prime concentrazioni si ottenevano valori quasi del tutto concordanti con i nostri, cioè molto vicini od uguali al 50 °/₀ di molecola; e ne attribuimmo la causa ad SO_3 contenuta nel solvente da lui usato; non perchè lasciata come tale per errore di preparazione, ma perchè l'acido al massimo di congelamento è in parte molecolarmente dissociato in SO_3 ed H_2O, mentre Hantzsch credeva d'averlo dimostrato assoluto.

Hantzsch, anzichè darsi ragione di questo fatto così importante per la natura delle ricerche che ci occupano, che appunto nello studio delle basi siamo riusciti a scoprire ed abbiamo confermato in quello degli alcooli, ci muove le più aspre censure di reticenze e di voluto discredito; ed in una pagina e mezza circa che scrive su questo argomento (Z. 205-206 e G. 513-514) riesce a mettere insieme tutte queste frasi elette dal suo repertorio polemico « confusione veramente unica di cose esatte ed inesatte »; « queste affermazioni contengono una serie di errori e di conclusioni insostenibili »; « è perciò altrettanto gratuito quanto infondato »; « fare scredito alle mie determinazioni »; « sfruttare questo fenomeno da me osservato per screditare le mie ricerche »; « un simile modo di procedere si caratterizza già da se stesso »; « Oddo dimostra di non aver letto le varie parti importanti del lavoro da lui criticate ». Ma non si creda che siano le sole che si riscontrino in questa memoria; altre consimili ed anche più fiorite ce ne regala dapertutto nella trattazione degli altri argomenti nei quali siamo in contrasto. Ne resti avvisato chiunque abbia vaghezza di conoscerle per andarle a leggere; noi ci risparmieremo di riportarle.

Ora poichè queste frasi sono state pubblicate, dall'esposizione obbiettiva dei fatti che daremo giudichino i lettori caso per caso a quale delle due parti contendenti se mai possono dirigersi.

Nel suo lavoro (Z. I. 261) Hantzsch ricercò se l'acido solforico col massimo di temperatura di congelamento contenga SO_3; perciò vi fece passare per due ore una corrente d'aria secca e constatò effettivamente la formazione di precipitato di $BaSO_4$ nella boccia

di lavaggio successiva. Ma avendo pure osservato che il punto di congelamento del solvente intanto era disceso di 0°,08 escluse che il precipitato fosse dovuto ad SO_3 disciolta « poichè in questo caso, egli dice, asportandola il punto di congelamento del solvente si sarebbe dovuto inalzare »; e, contrariamente a quanto avevano trovato per altra via Domke e Beim [1], credette di poter concludere che « *l'acido solforico col massimo punto di congelamento e col minimo di conducibilità elettrica è acido assoluto* ».

E di un tale acido egli è sicuro di potersi avvalere come solvente senza incorrere nelle irregolarità che provoca la presenza di SO_3, a lui ben note certamente per la triste esperienza avutane col noto lungo lavoro di Moufang, che ha dovuto completamente ripudiare; e soltanto siccome gli riesce difficile o penoso preparare il solvente esattamente al massimo (294-295), trova più pratico, partendo sempre da quello contenente un po' di SO_3, raggiungere l'apice e ridiscendere con qualche goccia in eccesso di acqua sino ad avere invece di 10°,46 (massimo), il punto di congelamento 10°,42 - 10,44 (267); perchè la presenza di tale piccola quantità di acqua riesce indifferente.

Malgrado questa norma trova però in alcuni casi che i valori iniziali sono irregolarmente elevati; ma li attribuisce a tracce di SO_3 rimaste nel solvente per accidentale inesatta preparazione (277); ed indica di sopprimere perciò quelle prime determinazioni come erronee, lasciando come esatte le rimanenti (268).

Nulla aggiunge di più in proposito della Nota II, nella quale studia tra le altre sostanze anche le basi.

Nella Nota III, venuta poco dopo la nostra Nota II, consiglia (41) d'impiegare come solvente un acido che congeli a 10,2-10°,1; perchè dà pesi molecolari più concordanti tra loro, che non l'acido al massimo, che tuttavia ivi chiama ancora « ganz absoluter Säure »; ritorna poi a constatare che le prime determinazioni con alcune sostanze danno valori anormalmente elevati e consiglia di nuovo di sopprimerle come inesatte (43-45).

Discutendo la causa di tale anomalia la trova ancora oscura « in Dunkel (p. 46) », e crede si possa attribuire o ad affinità residuale (Residual-affinität) delle sostanze disciolte; ovvero a pseudoomoge-

[1] Zeit. anorg. Chem. *13*, 142 (1905).

neità del solvente, analogamente a quanto si conosce per le soluzioni fenoliche, dipendente però non soltanto da forme polimere, ma anche da forme chimiche diverse, p. e. $S_2O_7H_2 \rightleftarrows SO_4H_2 \rightleftarrows$ $\rightleftarrows SO_5H_4$, e dai loro ioni che influenzano in modo diverso le sostanze disciolte, ció che si manifesta con una certa differenza apparente di peso molecolare. Null'altro di più decisivo per quanto si frughi nelle sue memorie.

Noi invece nella Nota I (G. 606 e Z. 246) abbiano pure pubblicato che l'impiego di un acido contenente piccolissime quantità di acqua non altera per nulla i risultati, e che invece bastano tracce di SO_3 per provocare decomposizione in alcune sostanze; ed a questo criterio ci siamo attenuti allora e sempre nel preparare il nostro solvente. Ma non abbiamo pronunciato alcun giudizio se l'acido col massimo di congelamento si dovesse ritenere veramente assoluto o no.

Nella Nota II, nello studio di tutte quelle basi, ci siamo accorti che pure impiegando sempre un acido contenente quel piccolo eccesso d'acqua, le prime concentrazioni riuscivano irregolarmente più elevate (G. 582 e Z. 151) e non esitammo ad attribuire il fenomeno ad anidride solforica. Da ciò le esperienze crioscopiche istituite per dimostrare che le anomalie erano della medesima natura di quelle causate da SO_3 in piccolo eccesso nell'acido al massimo di congelamento, per quanto da Hantzsch ritenute superflue; e da ciò pure l'idea di sopprimere la prima concentrazione nelle di lui determinazioni sulle basi, che ci condusse alla bella dimostrazione della coincidenza dei risultati rimanenti suoi coi nostri.

Era avvenuto cioè, a nostro avviso, che malgrado tutte le cure usate da Hantzsch per potere impiegare un'acido esente di SO_3, seguendo il criterio del massimo di congelamento e minimo di conducibilità, quasi a suo dispetto ed a sua insaputa l'anidride restava ancora per dissociazione dell'acido che egli credeva assoluto, ad alterare i risultati anche quando aveva aggiunto un piccolo eccesso di acqua, se questo eccesso non era sufficiente a correggere tale grado di dissociazione.

Ma se ci si può forse obbiettare che in quella memoria tale concetto non fu espresso in forma abbastanza esplicita; non altrettanto però può dirsi della Nota III nella quale, avendo con-

statato di nuovo le medesime anomalie nelle concentrazioni iniziali con gli alcooli, e sempre con acido contenente un piccolo eccesso di acqua, scrivemmo testualmente (p. 4) « l'acido solforico completamente assoluto non si ha nemmeno col massimo di punto di congelamento, perchè si scompone sempre in parte in $H_2SO_4 \,.\, H_2O$ e $H_2SO_4 \,.\, SO_3$ » e proponemmo perfino di chiamare quello col massimo di congelamento « acido al massimo » e l'altro contenente quel po' di acqua, che ne corregge la dissociazione in modo da renderlo adatto per la crioscopia « acido al massimo corretto » (p. 5).

Di tutto ciò Hantzsch nell'ultima sua nota mostra di non essersi saputo render conto esatto; e lo prova la natura stessa delle sue proteste (G. 522). Senza dubbio egli è ancora convinto della bontà della dimostrazione da lui data che l'acido al massimo di congelamento sia veramente assoluto, che abbiamo riportato avanti. Ora è facile dimostrare il grave errore di apprezzamento dei risultati di quella sua esperienza in cui è caduto. Difatti ammessa la dissociazione molecolare dell'acido solforico, per la legge di Guldberg e Waage si ha:

$$\frac{[H_2SO_4]}{[SO_3]\,[H_2O]} = K$$

Affinchè $[SO_3] \,.\, [H_2O] \,.\, K$ rimanga costante, per ogni molecola di SO_3 che si asporta è necessario che ne aumenti una di acqua: ma così avvenendo, agli effetti crioscopici si toglie una particella attiva (perchè secondo le esperienze di Hantzsch della medesima Nota I. 272, SO_3 dà peso molecolare poco inferiore all'intero in H_2SO_4) per sostituirla con le particelle 1,7 fornite dall'H_2O; ed asportando, come egli ha fatto, SO_3 dal solvente, il punto di congelamento di questo doveva abbassarsi, come egli sperimentalmente constatò; e non inalzarsi, come erroneamente suppose dovesse avvenire!

L'acido solforico veramente assoluto quindi, ripetiamo anche ora, non esiste allo stato liquido; e quello col massimo di congelamento e col minimo di conducibilità, che egli riteneva come tale, affinchè possa fornire come solvente risultati attendibili con alcune sostanze organiche è necessario trattarlo non soltanto con tracce di acqua in più, per comodità di preparazione, come egli ha fatto, bensì con tanta acqua da fare sparire sufficientemente l'SO_3 proveniente da tale dissociazione, come noi abbiamo usato sempre; e le sue proteste non hanno ragione di essere.

Aggiungiamo ora che deve dipendere da tale grado di dissociazione molecolare e dalla consecutiva ionizzazione dei due acidi $H_2S_2O_7$ e H_4SO_5, che ne risultano, la non piccola conducibilità elettrica specifica $x = 0,0100$, che presenta l'acido solforico crioscopicamente assoluto, trovata da Hantzsch (Z. I, 294) e confermata da Besgius; e da questa anzi se ne può calcolare il grado con molta approssimazione. Difatti ripartendola in ragione della conducibilità molecolare di ciascuno dei due componenti, avvalendoci, in mancanza di nostri dati sperimentali, di quelli ottenuti da Hantzsch (Z. I, 297 e 302), che non sono stati ancora controllati, risulta 0,0056 dovuto ad H_4SO_5 (con $\Lambda = 71$ in media) e 0,0044 ad $H_2S_2O_7$ (con $\Lambda = 55$ in media). Interpolando i valori da lui dati, per l'acqua la conducibilità specifica $x = 0,0056$ corrisponde alla concentrazione 0,0780 %, e questa cifra viene ad indicare la quantità di H_2O che si trova in 100 parti d'acido solforico crioscopicamente assoluto per effetto della dissociazione molecolare, a cui corrispondono, mol. a mol., 0,3470 di SO_3; e perciò nelle condizioni sperimentali di conducibilità (T. 25°) si trovano 0,4250 di acido % dissociato in H_2O e SO_3, che danno i due corrispondenti acidi ionizzati.

Con questa nozione si può anche calcolare quale dovrebbe essere il punto di congelamento dell'acido solforico veramente assoluto, facendo astrazione dell'influenza che esercita la temperatura sulla conducibilità, per ora non conosciuta. Esso sarà fornito da quello sperimentalmente ottenuto per l'acido al massimo (10,43), aumentato di 0°,514 + 0,322, abbassamenti provocati dalle rispettive quantità eudette di H_2O ed SO_3 in H_2SO_4; sarebbe cioè 11°,27.

In tutto questo ragionamento si è dovuto far astrazione dell'eventuale influenza che sulla conducibilità specifica e sulla crioscopia di ciascuna delle due sostanze può esercitare la presenza dell'altra.

3. *Metodo di calcolare i risultati.* — Hantzsch dice (Z. 206 e G. 514) « Come Beckmann ha recentemente mostrato si possono ricercare in modo assai sensibile gli errori di esperienza nelle determinazioni ebullioscopiche riferendo in ogni serie di esperienze le determinazioni singole alle differenze delle quantità pesate e degl'inalzamenti del punto di ebollizione.

Questo processo venne applicato dietro l'amichevole consiglio del Prof. Beckmann tanto alle mie che alle serie di determinazioni crioscopiche di Oddo ». Ed i risultati, secondo Hantzsch, gli diedero modo dapertutto d'aver facile e decisiva ragione contro di noi.

Ebbene questo modo di calcolare, che ad Hantzsch è sembrato ora nuovo, noi l'abbiamo adottato fin dalla nostra prima nota, che fu presentata per la pubblicazione nel dicembre 1907, dove dicevamo (Z. 248 e G. 609): « Nel caso in cui si sia costretti per motivi accidentali a ripetere più volte una medesima determinazione *conviene calcolare le concentrazioni successive come isolate* ». Pertanto alcune determinazioni delle nostre serie, e più specialmente della Nota I, sono state da noi calcolate isolatamente e non comportavano il nuovo isolamento al quale Hantzsch, ignaro come si dimostra anche ora di quanto noi avevamo scritto, le ha voluto sottoporre. Se ne può avere una conferma osservando che nella pubblicazione fatta della nota sudetta nella Gazz. chim. ital. non abbiamo fatto alcuna distinzione di serie tra le varie determinazioni; e soltanto le abbiamo disposte per ordine crescente di concentrazione per potere constatare l'influenza che questa esercita sui risultati. Nè d'altra parte gli spazi che si riscontrano invece tra alcune determinazioni e le altre nella pubblicazione della medesima Nota fatta nella Zeits. phys. Ch. possono valere a giustificare Hantzsch del grossolano equivoco in cui è incorso.

Difatti egli stesso, mettendo a confronto le sue ricerche con le nostre, ha scritto (G. 520 e 211) « I nostri numeri calcolati nel suesposto metodo delle differenze *si alterano assai poco, ciò risulta già dal fatto che essi sono pressochè costanti anche col vecchio metodo di calcolare* ».

Anche i nostri numeri sono pressochè costanti ed avrebbero dovuto alterarsi pure di assai poco, se costituivano delle serie genuine: ma poichè ciò avveniva soltanto in alcuni casi, mentre in altri risultavano grandissimi ed ingiustificabili sbalzi, quale indicazione migliore egli poteva avere per accorgersi che in quel punto la serie aveva subito un'interruzione, e darsi conto, con la lettura del testo, del nostro modo di calcolare? A conferma vedasi p. e. quanta concordanza c'è tra i seguenti valori della costante da noi ottenuta con SO_2Cl_2 e quanta ne manca invece tra le cifre corrispondenti calcolate da Hantzsch per differenza di concentrazione

ed abbassamento termico, nel ritenere che quella fosse una serie genuina:

Oddo e Scandola: 65,1 ; 65,9 ; 66,9 ; 67,4 ; 67,0
Hantzsch : 65,1 ; 72,9 ; 73,3 ; 72,1 ; 63,9

Nè le differenze di concentrazione da una determinazione all'altra variano di molto.

Ma non questo soltanto egli ha saputo lasciarsi sfuggire in queste pretese nuove operazioni di controllo!

Due errori di stampa di cifre evidenti per sè e facili a dimostrarsi rifacendo i nostri calcoli li attribuì invece ad inesattezza sperimentale delle nostre determinazioni.

E più ancora, ripetendo i nostri calcoli per differenza nelle serie vere e proprie ne ha sbagliato ben *8* su *22*, e di errori molto grossolani; ed anche questi vennero presentati come inesattezze nostre sperimentali!

Sappiamo bene che tutto ciò raggiunge l'incredibile, per quanto possa dispiacere questa parola ad Hantzsch; ma dell'esattezza delle nostre affermazioni giudichino i lettori dai seguenti quadri, nei quali riportiamo nella prima linea sotto le indicazioni O. e S. le percentuali di molecola che furono da noi pubblicate; nella seconda il valore corrispondente calcolato da Hantzsch per differenza; e nella terza la « correzione » di apportare a questi suoi valori, ricalcolando pure per differenza le determinazioni che non erano state calcolate così prima da noi. In nota indicheremo la natura di tutti gli errori che egli ha commesso nel ridare le nostre cifre a modo suo.

1. *Solfato acido di potassio.*

O. e S.	58,6 ;	55,6	; 54,5	58,2 ;	55,9 ;	50,1
Hantzsch	58,6 ;	67,2 (!) (1)	; 52,4	58,2 ;	55,6 ;	39,6 (!)
Correzione	58,6 ;	53,4	; 52,4	58,2 ;	55,6 ;	50,1 (2)

(1) Errore di calcolo commesso da Hantzsch!

(2) Evidentemente da noi già calcolata per differenza.

2. *Solfato acido di sodio.*

O. e S.	58,6 ; 52,6	51,8 ; 55 1
Hantzsch	58,6 ; 49.9	51.8 ; 61,2 (1)
Correzione	58,6 ; 49,9	51,8 ; 55,4

3. *Solfato acido di ammonio.*

O. e S.	51.5 ; 52,9 ; 52,7	58.9 ; 53.4 ; 52,3
Hantzsch	51,5 ; 54.3 ; 46.6 (2)	58,9 ; 51,1 ; 33,7 (!) (3)
Correzione	51,5 ; 54,3 ; 52.7	58.9 ; 51,1 ; 51.8

O. e S.	55,0 ; 51,3 ; 50,1 ; 49.1
Hantzsch	55,0 ; 50.2 ; 80,8 (!) (3) ; 26.4 (!) (4)
Correzione	55.0 ; 50.2 ; 48.5 ; 47,5

4. *Piridina* (5).

O. e S.	52,2 ; 48.0 ; 47.0	53.3 ; 50,8
Hantzsch	52,2 ; 46,2 ; 62,7 (6)	53,3 ; 48.0
Correziono	52,2 ; 46,2 ; 45.3	53,3 ; 48,0

5. *Chinolina.*

O. e S.	50,1 ; 49,8	48.4 ; 45,3
Hantzsch	50.1 ; 47,6	48.4 ; 41.0
Correzione	50,1 ; 47,6	48,4 ; 41.1 (7)

(1) Anzitutto Hantzsch ha calcolato erroneamente ottenendo 61,2 invece del valore esatto 59,1. Inoltre la determinazione era stata da noi già calcolata per differenza e perciò la cifra resta 55,4, qual'era stata pubblicata da noi prima.

(2) Evidentemente da noi già calcolata per differenza, come mostrano i due valori concordanti 52,9 e 52,7 da noi pubblicati.

(3) Se Hantzsch avesse calcolato esattamente per differenza sarebbe risultato non 33,7, ma un valore negativo; perchè per errore di stampa la concentrazione invece di 4,184 comparisce nella pubblicazione 1.184, cioè inferiore a quella della determinazione precedente, che è 1,327; ed egli nemmeno di questo ha saputo avvedersi!

(4) Per accidentale errore di trascrizione la concentrazione fu pubblicata 3,696 invece di 2,936. Bastava rifare il nostro calcolo per accorgersene; il numero successivo risentì della medesima causa di errore nel calcolo fatto da Hantzsch e da ciò pure il suo grande distacco.

(5) Di altri risultati ancora più concordanti di questi da noi pubblicati, Hantzsch non tenne conto. Essi davano 51,7 ; 50,8 ; 52,9 ; 50,1 : 48,3.

(6) Errore di calcolo commesso da Hantzsch!

(7) Concentrazione troppo elevata, 9,472 %.

6. *Acridina.*

O. e S.	49.1	; 50,3	: 49.6	: 47,1	53,9	: 49.6	: 49,5	: 47.9
Hantzsch	49,1	; 47,5 [2]	; 57,0 [3]	; 56.9 [4]	53,9	: 47,7	103,9 (!) [5]	: 44,4
Correzione	50.4 [1]	; 50,3	; 48.1	; 41,653.	9	; 47,7	; 49,0	; 44,6

In queste ultime serie soltanto deli'acridina su *sei* calcoli che egli ha rifatto per differenza ne ha errato *quattro*. Non aggiungiamo commenti.

E' evidente quindi che di tutto questo suo lavoro non restano che i molti punti esclamativi da lui prudentemente messi accanto alle sue cifre che si distaccano più da quelle da noi pubblicate; rimangono però a segnalare non più irregolarità nelle nostre esperienze, come egli credeva, ma esclusivamente suoi errori e sviste grossolani.

E dire che tale revisione numerica formava il sistema principale di sostegno di questo suo secondo saggio polemico. quello che gli aveva dato campo ai maggiori sfoghi di esaltazione e di sdegno!

A noi basti invece soltanto l'aver confermata l'esattezza di tutte le nostre determinazioni e la validità di tutte le nostre cifre.

4. *Costante crioscopica.* A conferma della sua costante e contro la nostra Hantzsch adduce di più il vanto d'averla egli ricavata impiegando 12 sostanze diverse, e noi invece due; e di aver riscontrato il risultato empirico in perfetto accordo con quello che si calcola col calore latente di fusione determinato da Knietzsch.

Pigliamo un po' in esame queste due argomentazioni.

Tra le 12 sostanze cimentate da Hantzsch troviamo:

1°. Il solfato dimetilico. di cui abbiamo dimostrato avanti sperimentalmente come i risultati da lui ottenuti siano del tutto errati.

(1) La differenza è dovuta ad un piccolo nostro errore di calcolo e profittiamo dell'occasione per correggerlo.

(2) Errore di calcolo commesso da Hantzsch!

(3) Errore di calcolo commesso da Hantzsch!

(4) Per errore di stampa la concentrazione fu riportata 2,087 invece di 2,847. Se Hantzsch avesse calcolato esattamente per differenza su quella molto minore concentrazione pubblicata sarebbe risultata la percentuale di molecola 0,011!

(5) Errore di calcolo commesso da Hantzsch!

2°. L'acido ossalico anidro, col quale nella Nota I ottenne K = 68,27 e 70,89: mentre nella Nota III, 52, si mostra di accordo con Bredig e Liechty [1] nell'ammetterne la decomponibilità in acido solforico assoluto; ed ottiene difatti risultati ben diversi.

3°. Il tellurio, col quale ha ottenuto K = 72,87 e 72,82, ha ammesso che in soluzione solforica formi l'acido Te $(H_2SO_4)n$ (?), e non trova modo di spiegare la grande conducibilità (p. 301).

Noi abbiamo tentato di ripetere queste esperienze col tellurio; ma a freddo non siamo riusciti ad avere soluzioni della concentrazione da lui usata, bensì molto più diluite, inadatte allo scopo: e riscaldando avviene riduzione, che dà forse la spiegazione di cui egli va in cerca della notevole conducibilità elettrica da lui constatata in quelle soluzioni.

4°. L'anidride ftalica, che gli ha dato queste tre serie di valori per K: 1° 74,42 e 71,15; 2°: 65,81 e 68,42; 3°: 68,10 e 67,91; dove evidentemente la prima determinazione, che tanto si distacca dalle altre, è errata, ma egli la fa pure entrare a comporre la media; mentre, trascurandola, quella delle altre cinque risulta 68,24, cioè quasi del tutto corrispondente al valore 68,07 della nostra costante.

Restano le determinazioni eseguite con l'acido tricloroacetico ed i nitrocomposti, che non abbiamo finora controllato.

Volendola ricavare da queste soltanto risulta K = 69,6: cioè un po' inferiore a quella adottata da Hantzsch di 70,02.

In quanto alla nostra costante invece è vero che inizialmente fu ricavata dallo studio delle due sostanze $POCl_3$ ed SO_2 Cl_2; ma nel corso dei nostri studi ha trovato piena conferma nella perfetta concordanza tra calcolato e trovato che si è avuto nel comportamento degli alcooli, degli ester etc., che non si avrebbe invece così completa adottando la costante di Hantzsch; ed inoltre nella coincidenza del 50 % esattamente che abbiamo sempre ottenuto nello studio dei sali veri e proprii.

Ancora peggiori risultanze si hanno pigliando in esame l'altro argomento di sostegno. Ed anzitutto facciamo osservare che sostituendo nella formola:

[1] Z. f. Elektroch. *12*, 459 (1906).

$$\frac{0,0198 \cdot T^2}{K}$$

i valori di T = 283,46 e di K = 70,02, da lui ottenuti, non risulta W = 22,94, come egli ha calcolato (Z. I, 263); bensì = 22,72. Anche qui dunque altro errore di calcolo da lui commesso: ne è a dire che noi vi andiamo in cerca, come egli ha fatto; perchè abbiamo ripetuto soltanto quelli ai quali egli stesso ci ha costretti per necessità polemica.

Knietzsch ottenne invece con la determinazione diretta W = 22,82, con la quale risulta K = 69,69, che coincide quasi completamente con quella 69,6 da noi sopra ricavata dalle esperienze di Hantzsch finora più attendibili.

In tutti i modi quindi la sua K = 70,02 risulta troppo elevata.

Ma non è tutto ancora. Dopo l'ultima di lui pubblicazione è comparso un lavoro di Brönsted [1] dal quale risulta che i valori pubblicati per W sono inferiori al vero. Nella seguente tavola riportiamo tutti quelli che sono stati finora ottenuti per via diretta o indiretta ed i valori corrispondenti di K assieme all'indicazione del metodo che ha fornito W:

	W	K	Metodo che fornì W
Berthelot	8,77	—	Determinazione diretta
Hantzsch	22,72	70,02	Indirettamente da K
Knietsch	22,82	69,69	Determinazione diretta
Oddo e Scandola	23,37	68,07	Indirett. da K
Pickering	24,03	66,18	Determinazione diretta
Brönsted	26,02	61,15	Determinazione diretta

Non è nostro compito ricercare a quale causa siano da attribuirsi queste grandi differenze nelle determinazioni dirette di W, e se si possa accettare il valore ottenuto da Brönsted, che corrisponde ad una costante K certamente troppo bassa.

E' bene però rilevare che dopo il valore fornito da Berthelot, piccolo perchè ricavato con H_2SO_4 contenente acqua, più errato secondo Brönsted sarebbe quello che si ricava dalla costante adottata da Hantzsch.

[1] Zeits. phys. Ch., *68*, 710 (1910).

E dopo questa minuta disamina veniamo a dimostrare quanto asserimmo in principio di questa nota, che cioè le percentuali di molecola calcolate con la costante nostra 68,04 e con quella di Hantzsch 70,02 non differiscono di tanto da far modificare notevolmente i giudizi sul comportamento dell'acido solforico. Ciò risulta dalla seguente tavola di confronto:

M %										
	K = 68,07	30	:	40	:	50	:	60	:	70
	K = 70,02	30,8	:	41,12	:	51,40	:	61,80	:	71,96
	Differenza	0,8		1,12		1,40		1,68		1,96

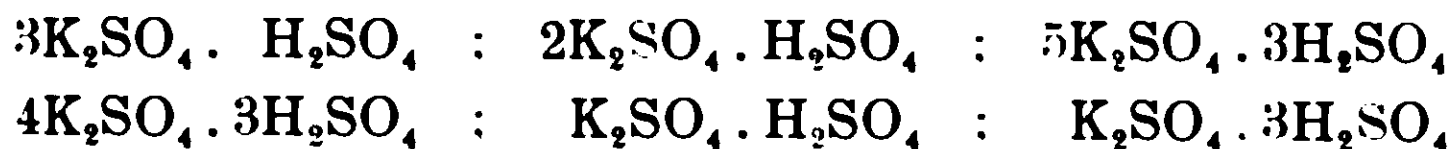
Ben altre differenze tra i nostri risultati sperimentali e quelli di Hantzsch abbiamo riscontrato nello studio del comportamento delle varie sostanze in H_2SO_4, che hanno dato origine al nostro dissidio!

5. *Sali inorganici.* Alle determinazioni che pubblicammo nella Nota II sui solfati acidi dei metalli alcalini e di ammonio aggiungiamo le seguenti che abbiamo ora eseguite.

Impiegammo solfati neutri del tutto puri ed anidri e ne calcolammo i risultati come se si fosse formato in soluzione solforica soltanto $MHSO_4$.

Se però mettiamo in relazione quanto abbiamo noi ora osservato sul solfato dimetilico con le conoscenze letterarie che si hanno sui solfati alcalini, sorge necessariamente il dubbio che così calcolando si possa incorrere in errore.

E' noto infatti che i metalli alcalini danno origine a molti solfati acidi, i quali variano di numero da un metallo all'altro. Del potassio, che ne ha fornito finora di più, nell'ultima edizione del trattato di Gmelin-Kraut ne troviamo riportati i seguenti:

$$3K_2SO_4 . H_2SO_4 \ : \ 2K_2SO_4 . H_2SO_4 \ : \ 5K_2SO_4 . 3H_2SO_4$$
$$4K_2SO_4 . 3H_2SO_4 \ : \ K_2SO_4 . H_2SO_4 \ : \ K_2SO_4 . 3H_2SO_4$$

È dunque tutta una serie sempre più acida della quale è il quinto termine che corrisponde al tipo $MHSO_4$. Ora se in soluzione solforica si formasse in parte qualcuno dei quattro solfati precedenti, o tutti e quattro assieme in equilibrio, la crioscopia di questi sali non potrebbe dare alcun criterio decisivo sul potere dissociante dell'acido solforico: perchè ammettendo che tutti si fos-

sero ionizzati in M e radicale acido idrogenato o no, calcolando i risultati sempre come $MHSO_4$ le percentuali di molecola debbono risultare superiori al 50 %. Questo dubbio resta ancora più avvalorato dalle recenti ricerche di Bergius [1], il quale, essendo ritornato a determinare la conducibilità elettrica in acido solforico assoluto dei solfati alcalini anche a concentrazioni elevate, è condotto ad ammettere che si formino solfati acidi complessi, alcuni dei quali riesce anche a separare.

Tutto ciò mostra quanto inopportuno sia per lo meno il criterio seguito sempre da Hantzsch (Z. I, 277 e IV. 218; e G. II, 519) di prendere come base delle risultanze delle determinazioni di peso molecolare in acido solforico quelle dei solfati alcalini, perchè certamente si disciolgono inalterati. Abbiamo visto invece che le modificazioni subite dalle basi organiche ossoniche, e vedremo poco più avanti di quelle ammoniche, si possono quantitativamente determinare per calcolare il termine di correzione da introdurre nelle risultanze crioscopiche, mentre non sapremmo finora come misurare la formazione di questi solfati acidi complessi, dato che questa dovesse raggiungere un carto valore nei solfati alcalini, cioè che fortunatamente nel fatto non avviene.

Siccome questi solfati neutri si sciolgono lentamente in H_2SO_4, nell'eseguire le determinazioni in serie versammo nella quantità del solvente pesato non il sale, bensì la soluzione titolata e molto concentrata di esso nel solvente medesimo, preparata a riparo d'ogni traccia d'umidità. La soluzione avvenne a freddo per i solfati di ammonio e di sodio. Per quelli di litio e di potassio si dovette riscaldare leggermente. Operando così abbiamo potuto cimentare presto e bene anche soluzioni alquanto concentrate. Il solvente impiegato fu sempre acido solforico assoluto corretto per ottenere risultati paragonabili con quelli delle sostanze organiche salificabili.

[1] Zeits. phys. Ch., LXXII, 338-361. A proposito di questo lavoro non sarà del tutto inopportuno rilevare che anche egli ha trovato non poche inesattezze in quello fatto da Hantzsch, per quanto cerchi benevolmente di giustificarle (358), perchè fu suo maestro e primo inspiratore del lavoro.

Solfato acido di ammonio: $NH_4HSO_4 = 115$

H_2SO_4	NH_4HSO_4	Conc.	Abb. term.	Mol.	% di mol.
24,561	0.385	1,594	1,715	63,25	55,0
25,693	00,81	3.129	3,452	61,71	53,66
26.981	1,283	4.868	5,340	62,05	53.96
28.505	1,851	6,493	7,410	59,66	51,87
29,837	2,347	7.865	9.215	58.10	50,52
31.498	2,965	9,414	11,263	56,89	49.47
33,452	3.693	11,040	13.115	57.30	49,82
35,004	4,270	12,200	14,515	57.21	49,75
37,184	5,084	13,670	16,265	58.55	50.91

Solfalo acido di litio: $LiHSO_4 = 104$.

H_2SO_4	$MHSO_4$	Conc.	Abb. term.	Mol.	% di mol.
26,98	0,629	2,331	2,910	54,53	52.44
31,13	1.401	4.500	5,710	53,65	51,59
35.18	2.155	6,126	7,890	52,85	50.82
39,08	2,879	7,367	9.630	52,07	50,07
43,23	3,651	8,447	11,345	50.68	48,73
47,24	4,398	9,310	12,528	50,52	48,65.

Solfato acido di sodio: $NaHSO_4 = 120$.

26,361	0,422	1,638	1.730	65,94	53,70
30,505	0,916	3.002	3,335	59.87	49,89
35,340	1.515	4.264	4,890	59,36	49.47
39.310	1.964	4.996	5,750	59,15	48.29
47.260	2,913	6.136	7,190	58,35	48.62

Solfato acido di potassio: $KHSO_4 = 136$.

21,117	0,305	1,871	1,552	82,06	52.60
22,484	0.825	3,667	3.063	81,56	52,28
24.291	1,393	5,735	4.810	81,18	52.03
26.561	2.108	7.937	6,780	79.69	51.08
28.134	2,602	9,250	7,860	80,11	51.35
30.241	3,265	10,80	9.410	78.10	50,07
32.061	3,831	11.97	10.455	77.94	49.96

Questi risultati confermano i precedenti da noi ottenuti, e tutti dimostrano che in H_2SO_4 i solfati neutri dei metalli alcalini calcolati come bisolfati non danno circa i due terzi di mol., come pretende Hantzsch, bensì la metà, e solo nelle prime concentrazioni si hanno percentuali un po' superiori al 50. come avviene coi solfati acidi di ammonio e di ossonio. Anche qui dunque nessuna analogia di comportamento con l'acqua.

6. *Basi azotate.* — Ma non è finita ancora la serie degli errori commessi da Hantzsch e sui quali ha basato la sua polemica; e quanto ha scritto intorno alle basi azotate supera davvero ogni aspettativa.

Non avendo potuto più negare l'esattezza della nostra osservazione che anche le di lui determinazioni, togliendovi la prima, davano come le nostre, circa il 50 % di molecola (Z. 209 e G. 517) crede poter demolire tutto il comportamento decisivo di queste sostanze da noi largamente dimostrato coi numerosi prodotti studiati, affermando che « tutte le basi organiche (anilina, piridina, acridina) nelle condizioni d'esperienza vengono considerevolmente solfonate con formazione di acidi solfonici ed acqua, e che perciò i pesi molecolari risultano più bassi e le conclusioni che ne abbiamo ricavate insostenibili ».

Ci è riuscito facile dimostrare invece col metodo quantitativo che abbiamo seguito in questa memoria che tutto ciò non è vero: Ed ecco i fatti:

1. *Piridina.* — Gr. 0.7548 di piridina Kahlbaum, resa assoluta col metodo descritto da noi (Nota I), furono versati nelle condizioni crioscopiche a poco a poco in gr. 27,5708 dell'acido solforico assoluto corretto usato in crioscopia. Dopo mezz'ora di agitazione, alternata con qualche breve pausa e tenendo sempre in ghiaccio, versammo tutto nella quantità calcolata di soluzione satura d'idrato baritico fredda, e continuando la determinazione del sale solubile di bario formatosi come nei casi precedenti, ottenemmo soltanto gr. 0,0003 di $BaSO_4$, cioè tracce nemmeno esse dovute a piridina solfonatasi, bensì al nostro, diremo così, eccesso di zelo di preferire nel neutralizzare la soluzione solforica di lasciarla a nostro svantaggio leggermente alcalina con una mezza goccia in più di soluzione $\frac{n}{10}$ di barite. Contrariamente adunque a quanto asserisce

Hantzsch resta dimostrato che *nelle condizioni crioscopiche nessuna traccia di piridina viene solfonata;* e la scelta di questa base da noi fatta fin dalla prima memoria per determinare il potere ionizzante dell'acido solforico, che diede origine a queste polemiche, non poteva riuscire più opportuna.

2. *Anilina.* — Nelle medesime condizioni dell'esperienza precedente gr. 0,6251 di base, pura ed anidra, in gr. 25,0892 di H_2SO_4 assoluto corretto fornirono gr. 0,0042 di $BaSO_4$. Calcolando secondo l'equazione di reazione:

$$C_6H_5 . NH_2 + H_2SO_4 = C_6H_4NH_2 . SO_3H + H_2O$$

risulta che se n'è solfonata 0,53 %.

Non si conosce ancora il comportamento di alcun acido aminosolfonico in acido solforico assoluto. Potendo però dare il sale interno, non è improbabile che forniscano molecola intera. Risulta perciò $n = 2,7$ e, sostituendo nella (I), $i = 1.0018$. Moltiplicando per questo fattore di correzione le tre percentuali di molecola da noi ottenute nella Nota II per questa base, esse si modificano d'una quantità trascurabile, difatti diventano:

50,76 : 51,42 : 47.20

Nè data la scarsissima quantità d'acido solfonico formatosi si modificherebbero in modo sensibile se si volesse ammettere che l'aminoacido dia molecola a metà in soluzione in H_2SO_2 e cioè che le particelle attive per la porzione di base che ha reagito (n) siano 3.7, invece di due.

Tripropilammina. — Gr. 0,9070 di questa base, pura ed anidra, in gr. 27.1026 di H_2SO_4 nelle identiche condizioni fornirono gr. 0,0045 di $BaSO_4$, cioè $x = 0,50$ %; ed ammettendo sempre $n = 2,7$, risulta $i = 1,0017$ ed i cinque valori da noi ottenuti nella medesima Nota II, per questa base, così corretti, si modificano pure di quantità trascurabile, difatti diventano:

49,94 ; 46,40
52,37 ; 48,64 ; 49,28

Per tutte e tre queste basi dunque rimane la dissociazione completa in due ioni del solfato acido $MHSO_4$ formatosi, come noi avevamo trovato nella nota I e confermato nella II.

E poichè esse rappresentano i tre tipi delle numerose basi da noi studiate in H_2SO_4, e tutte queste ci hanno fornito percentuali di molecola che oscillano di poco intorno al 50 %, non abbiamo creduto necessario ripetere per ciascuna di esse questa determinazione per poter affermare che le basi sudette nelle condizioni crioscopiche o non vengono attaccate affatto dall'acido solforico, o soltanto di quantità trascurabile; e che tutti i risultati da noi pubblicati finora per questo gruppo di sostanze sono validi; e lo sono pure le conclusioni che ne avevamo ricavato sul potere ionizzante dell'acido solforico.

Non è nostro compito definire come mai Hantzsch sia incorso in un così grave errore sperimentale, che per alcune basi, come la piridina, si presenta in aperto contrasto con le più comuni conoscenze letterarie.

Risulta tuttavia che egli neutralizzava le soluzioni solforiche per mezzo di carbonato di bario assieme ad idrato, dopo averle trattate con un miscuglio d'anidride carbonica solida ed etere per evitare ogni riscaldamento nel farla venire a contatto con acqua e ghiaccio.

Ora, noi ripetendo del tutto identicamente la di lui esperienza, abbiamo trovato che il carbonato di bario è non poco sensibile rispetto alla soluzione acquosa d'acido carbonico, che lo trasforma in bicarbonato solubile ed abbastanza stabile; perciò nel nostro processo abbiamo usato la cura di neutralizzare sempre con idrato baritico. Non è improbabile quindi che egli abbia potuto credere solfonato ciò che era bicarbonato baritico solubile, formatosi durante la ricerca.

7. *Ultime osservazioni.* — Prima di venire alla discussione teorica ed alle conclusioni ci resta ancora di dare una breve risposta ad altri due appunti che egli ci ha mosso, i quali, per quanto piccoli, non sono privi del tutto d'interesse.

Il primo è (G. II, 525) che noi nel riportare nella nostra Nota IV, le analisi degli idrocarburi, che abbiamo ottenuto dall'alcool isobutilico per azione lenta dell'acido solforico, abbiamo dato delle paraffine $C_n H_{2n+2}$ le percentuali definite C 84.5 e H 15,5, che quella formola generale per sua natura non può avere.

Questo errore Hantzsch lo giudica « curioso e caratteristico » Noi di caratteristico invero non vi troviamo altro che egli non

abbia saputo comprendere essere quello uu piccolo errore di stampa, dovuto al fatto che il nostro dattilografo nel copiare si lasciò sfuggire la noterella « n = 10 », e noi non ce ne siamo accorti nel rivedere le bozze. [1]

Il secondo appunto (G. II, 521) ci è fatto per rimproverarci di non aver citato il di lui nome nell'ammettere nella Memoria III, 7, che gli acidi alchilsolforici in soluzione solforica non sono dissociati, o soltanto di poco.

Ma come? Non è forse citarlo abbastanza richiamare in nota la di lui memoria e tutte le di lui pagine dove si trovano tali risultati, come noi vi abbiamo fatto?

A questa sua stregua quali proteste dovrei sollevare io. Giuseppe Oddo, contro di lui che nei suoi recenti lavori sui sali pantocromici e la cromoisomeria ha adottato i nuovi concetti fondamentali da me introdotti in chimica con la mia ipotesi sulla mesoidria [2] e perfino le mie nuove formole mesoidriche, che io avevo tassativamente opposto or sono tre anni contro le sue puramente kekuliane [3] nei medesimi campi di studio ed altri analoghi, senza citare nè la mia memoria, nè il mio nome? Ma su ciò basti per ora questo occasionale accenno di protesta; avrò però presto occasione di ritornarvi in prossimi lavori sperimentali sulla mesoidria ed esaminerò allora tutto il valore della nuova questione.

8. *Interpretazione teorica.* Hantzsch insiste ora non meno di prima nel ritenere che tutte le sostanze salificabili in acido solforico diano come l'acqua la pretesa percentuale di mol. di circa due terzi; e ciò, egli dice, perchè l'acido solforico, che è buon conduttore, è notevolmente dissociato in H e HSO_4; e questa notevole quantità di ioni HSO_4 fa retrocedere la dissociazione dei sali, che avviene sempre in due parti.

Fin dalla nostra prima memoria (Z 254 e G. 616) noi gli ob-

(1) Nella memoria originale manoscritta, che ancora conserviamo, abbiamo trovato che si erano scritti prima uno accanto all'altro, per pubblicarli, i calcoli per le formole C_5H_{12}, $C_{10}H_{22}$ e $C_{15}H_{32}$: poi si pensò per brevità di sopprimere quelle della prima e terza formola e di lasciare solo la seconda, che rappresentava meglio la media dei valori da noi ottenuti, senza discostarsi molto dalle altre due, apponendo la notarella sudetta « n = 10 ». Il dattilografo fra le altre cancellature soppresse anche questa piccola aggiunta.

(2) Gazz. chim. ital. XXVII. a, 86 e seg. (1907).

(3) Berichte *43*, 83, 90, 112, 1660, 1672, 1687 etc.

biettammo che se questa sua interpretazione, la quale non ha certamente il pregio della novità, fosse esatta, la medesima retrogradazione ionica, che si mostrerebbe così efficace, dovrebbero provocare i ioni H, che si troverebbero perciò in soluzione in quantità ugualmente notevole di quelli HSO_4; e quindi anche HNO_3 come tale o come prodotto d'addizione e condensazione dovrebbe dare due terzi di molecola; e cosi pure, ed a maggior ragione, l'acido nitroso; invece abbiamo visto avanti che danno valori molto più piccoli, pure tenendo conto della parte dovuta all'H_2O formatasi. Inoltre tale retrogradazione dovrebbe aumentare col crescere delle concentrazioni, mentre avviene proprio il contrario nel massimo numero dei casi.

Ma Hantzsch ha dovuto forse anche per questa parte della sua ultima pubblicazione così occuparsi e preoccuparsi della ricerca di tutte le frasi elette (G. pag. 517 e Z. 208) messe avanti nel sostenere la sua ipotesi, che non ha avuto tempo più di vagliare l'importanza di queste due nostre osservazioni: e non se ne dà per inteso, in mezzo alle molte ed inutili divagazioni a cui ricorre.

A dimostrare però l'insussistenza della pretesa retrogradazione oltre ai due accennati motivi abbiamo ora gli altri fatti analizzati in questa memoria.

Abbiamo mostrato cioè avanti che l'acido solforico è in parte molecolarmente dissociato in SO_3 e H_2O; e come la sua notevole conducibilità si debba attribuire ai due acidi cui dà origine H_4SO_5 e $H_2S_2O_7$ i quali debbono trovarsi in esso ionicamente dissociati, in tutto od in parte, il primo in H e H_3SO_5 ed il secondo in H e HS_2O_7. Quindi nell'acido solforico al massimo di congelamento si trovano bensì degli ioni H, che potrebbero provocare la retrogradazione degli acidi che studieremo in un prossimo lavoro; invece vi mancano inizialmente gli ioni HSO_4, che sono proprio quelli di cui egli ha bisogno a sostegno delle sue errate esperienze. Perciò tutti i sali veri e proprii del tipo $MHSO_4$ non possono che dissociarsi completamente in due ioni, dando il 50 % di molecola, come noi abbiamo costantemente trovato; salvo le cause perturbatrici, cioè formazione di solfati acidi complessi, dissociazione molecolare dei sali instabili e decomposizione della sostanza, che abbiamo tutte sperimentalmente dimostrato e valutato.

CONCLUSIONI

1. Nè il nostro apparecchio è poco sensibile o inesatto, come vorrebbe far credere Hantzsch; nè il calcolo per differenza dei risultati delle nostre determinazioni arriva nuovo e riesce ad infirmare la validità o l'importanza di alcuno dei risultati sperimentali da noi pubblicati finora: nè sono da rifiutarsi tutte le esperienze con le basi ed altre sostanze organiche da noi impiegate perchè facilmente attaccabili dal solvente. L'acido solforico o non le altera affatto nelle condizioni crioscopiche, come avviene con la piridina; o in quantità il più delle volte trascurabile, che si riesce spesso a determinare con ogni esattezza col metodo da noi indicato, per calcolare il termine di correzione i da introdurre nei valori grezzi crioscopici.

Hantzsch perciò non è riuscito a trovare finora alcuna inesattezza in tutte le nostre oramai numerose esperienze; e tutta la sua ultima polemica è fondata, come la prima, su errori sperimentali o di calcolo da lui commessi, che hanno aumentato oltre ogni dire la serie di quelli che aveva precedentemente pubblicati.

2. Contrariamente a quanto egli ha creduto finora d'aver dimostrato, l'acido solforico col massimo di congelamento o col minimo di conducibilità non è veramente assoluto Esso è invece in parte molecolarmente dissociato in SO_3 e H_2O, che danno rispettivamente gli acidi H_4SO_5 e $H_2S_2O_7$; i quali, trovandosi in soluzione solforica in tutto od in parte ionizzati rispettivamente in H e H_3SO_5, e in HS_2O_7, sono la causa della notevole conducibilità elettrica che presenta l'acido al massimo di congelamento. Calcolando da questa e dai risultati crioscopici quel grado di dissociazione molecolare risulta 0,4252 %. Il punto di congelamento dell'acido veramente assoluto dovrebbe pertanto essere di 11°,27, invece di 10,43 a 10°,46 trovato sperimentalmente finora (salvo in tutti questi calcoli eventuale correzione da introdurre nei valori di conducibilità e di crioscopia di SO_3 in H_2SO_4 che non sono nostri). Per poter impiegare l'acido solforico come solvente in crioscopia, specialmente per alcune sostanze organiche, è necessario correggervi tale grado di dissociazione per mezzo di sufficiente quantità di acqua, senza di che i primi valori risulteranno irregolarmente elevati.

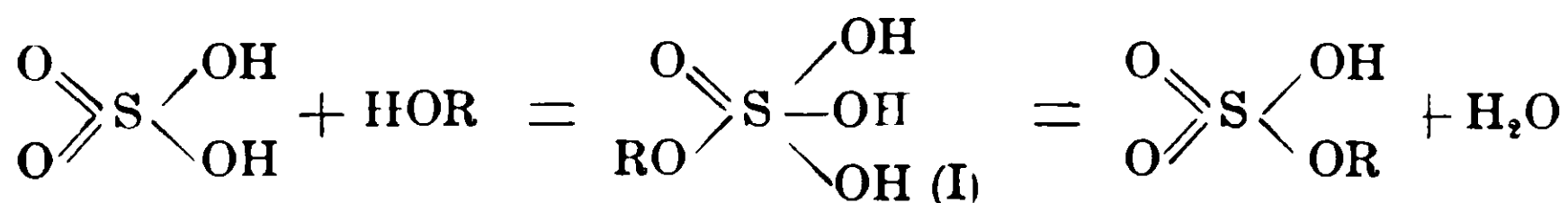
3. Come costante crioscopica è molto più accettabile quella da noi ottenuta di 68,07, per la dimostrazione che ne abbiamo dato avanti.

4. Contenendo l'acido solforico inizialmente in soluzione ioni H e non quelli HSO_4, può provocare la retrogradazione ionica degli acidi deboli, ma non quella dei solfati acidi $MHSO_4$; da ciò tutto il suo comportamento come solvente con le sostanze che vi danno sali acidi stabili del tipo $MHSO_4$, e cioè gli eteri semplici aciclici o ciclici, le ammine, i solfati alcalini: tutti danno valori che con acido solforico corretto oscillano di poco, nei limiti degli errori sperimentali, intorno al 50 % di mol.

5. Se con alcuni di questi termini si trovano talvolta valori un po' più elevati del 50 % di molecola nelle prime concentrazioni, ciò, se non è dovuto alla sudetta insufficiente correzione del grado di dissociazione molecolare, è da attribuirsi alla tendenza, per quanto limitata, che ha l'acido solforico a dare in soluzione solfati acidi complessi, come ci è riuscito di dimostrare per mezzo del solfato neutro di metile, e si era riscontrato prima coi solfati alcalini — tendenza che, a quanto pare, sparisce col crescere della concentrazione.

6. Anche gli ester danno in soluzione solforica sale di ossonio; però, a differenza di quelli degli eteri, questi possono presentarsi in parte molecolarmente dissociati, e tanto più quanto più negativo è il radicale acido che contengono nella molecola: inoltra cresce in essi nello stesso senso l'attitudine a lasciarsi decomporre dall'H_2SO_4.

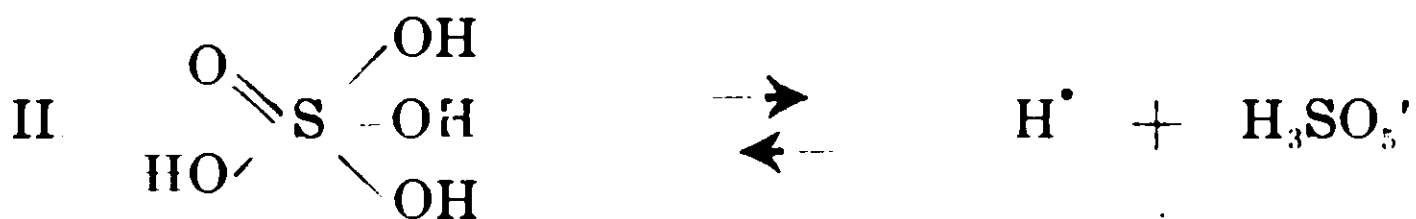
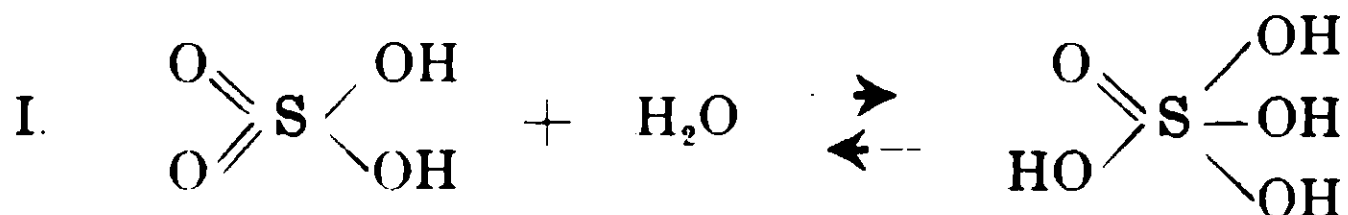
7. Tra le sostanze da noi studiate finora si distaccano da questo comportamento generale, oltre quelle che danno molecola intera, le quali servirono alla determinazione delle costanti, gli alcooli e l'acqua. I primi danno in generale 36 a 38 % di mol. (salvo le variazioni che abbiamo riscontrato negli alcooli secondari e primari ramificati, dovute alle condizioni steriche speciali che presentano già illustrate da uno di noi in altro lavoro [1]) evidentemente attraverso a quest'equazione di reazione:

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + HOR = \begin{matrix} O \\ RO \end{matrix}\!\!>\!S\!\begin{matrix} /OH \\ -OH \\ \backslash OH \end{matrix}\ (I) = \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ OR \end{matrix} + H_2O$$

[1] Gazz. chim. ital., 1901, I, 285.

in cui il termine d'addizione (I), che si deve ammettere si formi in primo istante, è instabile in quelle condizioni, per azione di massa, come sarà prossimamente dimostrato in altro lavoro, e quindi si decompone in acqua ed acido alchilsoforico.

Analogamente l'acqua si addiziona, dando luogo però in soluzione solforica ai seguenti due stati d'equilibrio :

$$\text{I.}\quad (O)_2S(OH)_2 + H_2O \rightleftarrows (O)(HO)S(OH)_3$$

$$\text{II}\quad (O)(HO)S(OH)_3 \rightleftarrows H^{\bullet} + H_3SO_5{}'$$

In quanto al primo la dissociazione molecolare che abbiamo trovato nell'H_2SO_4 ci autorizza di ammeterla, ed in maggior misura, nell'acido H_4SO_5; ed in quanto al secondo la retrogradazione ionica che esso presenta è da ritenere venga determinata dalla preesistenza nel solvente dei due ioni H e H_3SO_5, che abbiamo dimostrato. Riunendo in unica espressione queste due equazioni reversibili, risulta che l'acido solforico monoidrato in soluzione solforica è soggetto a due processi i quali crioscopicamente danno effetti opposti sulle percentuali di molecola; poichè le molecole di acqua libere abbassano come uno, e quelle dell'acido ionicamente dissociate con due. Da ciò la costanza nella percentuale di molecola dell'acqua di 58,67, che abbiamo riscontrato alle diverse concentrazioni da noi cimentate finora, che arrivano fino a quella 4,577 %, come fu detto — costanza che manca con altre sostanze. Questa percentuale corrisponde a due molecole intere, fornite assieme da quelle di H_2O e di H_4SO_5, per ogni 5 mol. di H_4SO_5 dissociate nei due ioni sudetti, per cui si calcola 58,3 % di mol.

E però di tutti i composti ossigenati a tipo H_2O, che finora abbiamo preso in esame, cioè :

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!O \qquad \begin{matrix}H\\R\end{matrix}\!>\!O \qquad \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!O \qquad \begin{matrix}Ac\\R\end{matrix}\!>\!O$$

si può dire che i primi due termini, contenenti idrogeno legato

all'ossigeno, si addizionano ad H_2SO_4; ma i prodotti, che ne risultano, o sono del tutto molecolarmente dissociati, o soltanto in parte, come con l'acqua.

Invece i composti esenti d'idrogeno non possiedono più questa proprietà d'addizionarsi; e le loro molecole, se non vengono scisse dall'acido solforico, danno solfati acidi d'ossonio che, se stabili, sono dissociati completamente in due ioni, come quelli di ammonio e delle basi inorganiche.

Vedremo in un prossimo lavoro come si comportano veramente gli altri composti a tipo acqua che ci restano da studiare, cioè gli acidi e le anidridi; mentre stiamo estendendo queste ricerche per vari altri sensi.

Ringraziamo i due egregi giovani laureandi Edilio Domino e Luigi Bergamaschi per l'aiuto che ci hanno dato nell'esecuzione della parte sperimentale.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università, agosto 1910.

Casi limite fra polimorfismo ed isomeria.

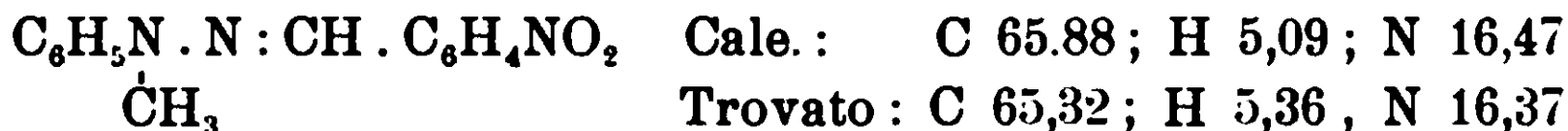
Nota di R. CIUSA e M. PADOA.

(Giunta il 5 febbraio 1910).

Recentemente vennero preparate varie sostanze contenenti un doppio legame — CH : N — le quali si presentano sotto due forme facilmente trasformabili l'una nell'altra, e per le quali si ricorse ai più delicati criteri proposti finora per distinguere se si tratti di casi di polimorfismo o di isomeria. Per alcune di queste sostanze, malgrado ogni considerazione, permangono a nostro avviso dei dubbi sulla natura del fenomeno; e poichè noi stessi abbiamo potuto osservare casi, nei quali tali dubbi sono ancor più fondati, così reputiamo utile esporre qui alcune considerazioni d'indole generale, che non crediamo prive d'interesse. Anzitutto però vogliamo dire quali sono le particolarità delle sostanze da noi preparate.

1. *Metilfenilidrazone della m-nitrobenzaldeide.* — Si ottiene mescolando, a caldo, soluzioni alcooliche equimolecolari di metil-

fenilidrazina e m-nitrobenzaldeide, sotto forma di aghi rossi. Se però si cristallizza il composto così ottenuto dall'alcool bollente, esso si trasforma in una modificazione gialla, che all'analisi dà dei numeri corrispondenti a quelli richiesti per il metilfenilidrazone dell'aldeide m-nitrobenzoica.

$C_6H_5N . N : CH . C_6H_4NO_2$ (con CH_3 sull'N) Calc.: C 65.88; H 5,09; N 16,47
Trovato: C 65,32; H 5,36, N 16,37

La forma rossa dà pure gli stessi numeri:

Calcolato: N 16,47; trovato: N 16,62.

Il peso molecolare fu determinato sciogliendo la forma gialla in benzolo:

Concentrazioni	Abbassamenti	Pesi molecolari	(Calcolato 255)
0.282	0,055	256	
0,988	0.195	261	
1,974	0,295	257	

Ritenemmo inutile fare una determinazione del peso molecolare della forma rossa, perchè per evaporazione della soluzione benzolica della forma gialla si ottiene appunto la modificazione rossa.

La modificazione gialla, *come la rossa*, fonde alla temperatura di 120-125°. Una miscela delle due forme, fonde alla medesima temperatura; se il liquido di fusione si lascia raffreddare si ha la forma rossa.

Le soluzioni della forma gialla, fortemente raffreddate, depositano cristalli rossi, così pure per aggiunta di acqua fredda alle soluzioni alcooliche calde; si depositano cristalli rossi aggiungendo alla soluzione alcoolica delle due forme germi rossi. Certi solventi, come cloroformio e benzolo, trasformano la forma gialla in rossa [1].

[1] Questo contegno delle due forme rispetto ai solventi ricorda assai da vicino il contegno degli idrazoni delle nitroaldeidi di E. Bamberger e O. Schmidt. Secondo questi autori dei solventi

i primi tre trasformano la forma β nella α; gli ultimi due invece trasformano la forma α nella β (Berichte, *34*, 2001). E' bene ricordare anche che, per le classiche ricerche di Claisen (Ann., *291*, 30), di Wislicenus (Ann., *291*, 179) e di Hantzsch (Berichte, *29*, 2256) sulla tautomeria, questi solventi nello stesso ordine hanno un'influenza notevole nella trasformazione di una forma tautomera nell'altra.

Il miglior modo per avere la forma rossa dalla gialla è quello di aggiungere etere alla soluzione satura della forma gialla in cloroformio.

La modificazione rossa passa alla gialla: 1) facendola bollire per un certo tempo con alcool o con etere acetico; 2) aggiungendo alla soluzione alcoolica calda un germe della forma gialla; 3) lasciandola a sè, meglio se immersa nell'acqua o nell'alcool. La luce non sembra abbia azione.

Se si fonde la forma gialla e si raffredda fortemente (a 0°), si forma una massa vetrosa; lasciata riscaldare lentamente, questa dà cristalli in gran prevalenza rossi, ma anche germi gialli. Rimanendo a temperatura ordioaria (20-25°) la massa diventa gialla in 3 giorni circa. Notevole il fatto che è necessario un contatto intimo fra germi gialli e cristalli rossi, affinchè la massa si trasformi. Cristalli rossi con germi gialli, mescolati in un mortaio, non si trasformano che dopo lunghissimo tempo.

Nelle soluzioni delle due forme non è possibile osservare alcuna differenza, anche subito dopo preparate, non solo nell'aspetto, ma anche coll'aiuto dello spettroscopio.

I due prodotti si addizionano ambedue al cloruro di picrile [1] per dare una medesima sostanza, fortemente dissociata anche in soluzione alcoolica concentrata; in questa maniera si ottiene sempre la forma rossa.

2. *Metilfenilidrazone della p-nitrobenzaldeide.* — Si prepara come il precedente; si separa rosso in principio, subito dopo giallo. Le due forme fondono entrambe a 130°.

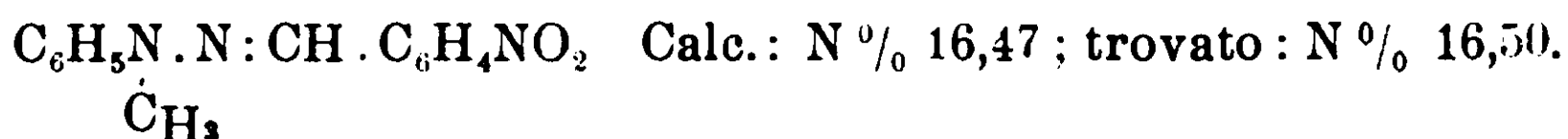
$C_6H_5N(CH_3).N:CH.C_6H_4.NO$ Calc.: N % 16,47; trovato: N % 16,65.

Svaporando rapidamente la soluzione benzolica della forma gialla si ottiene la forma rossa che però rapidamente si trasforma nella gialla. Per fusione e raffreddamento rapido, si hanno cristalli rossi i quali si trasformano lentissimamente nei gialli, purchè vi sia contatto intimo. Il passaggio nel colore fra le due forme è meno netto che nel caso precedente.

3. Il *metilfenilidrazone dell'o-nitrobenzaldeide* si ottiene allo

[1] R. Ciusa, Rend. Acc. Lincei, XVIII, II, 101.

stesso modo, fonde a 90° e non si può avere altro che in una modificazione rossa.

$$\underset{\displaystyle CH_3}{C_6H_5N} . N : CH . C_6H_4NO_2 \quad \text{Calc.: N \% 16,47 ; trovato : N \% 16,50.}$$

Vogliamo far notare ora che si riscontra un passaggio graduale fra i tre composti nella stabilità della forma rossa: infatti l'o-derivato esiste nella sola forma rossa; il m-derivato dà anche la modificazione gialla, che è la più stabile; il p-derivato esiste pure nelle due modificazioni gialla e rossa, ma quest'ultima è instabilissima a meno che non la si tenga in condizioni speciali ([1]).

Per ultimo vogliamo ricordare qui che il p-nitrofenilidrazone dell'aldeide m-nitroanisica ([2]) è giallo quando è perfettamente asciutto, e rosso all'aria umida: ed assume tale colore appena tolto dall'essiccatore. Riscaldato a 120° ridiventa giallo; riscaldato sotto acqua rimane rosso.

Quali sono le conseguenze teoretiche che si possono ricavare dalla conoscenza di questi fatti? A nostro avviso esse consistono in questo: che non possono sussistere fra polimorfismo e isomeria delle distinzioni così nette come varî autori si sono finora adoperati a mettere in evidenza. La conoscenza di nuove sostanze tende sempre più a cancellare quella distinzione: esaminiamo infatti il caso del metilfenilidrazone della m nitrobenzaldeide alla stregua dei criteri suggeriti finora per distinguere polimorfismo e isomeria ([3]).

([1]) Questi tre idrazoni erano stati già preparati da H. Labhart e R. V. Zembrzusky: il p-, ed il m-derivato (p. f. risp. 132° e 112°) sono stati descritti come formati da cristalli rossi; l'o derivato (p. f. 77°) come intensamente colorato in rosso. Berichte, *32*, 3060.

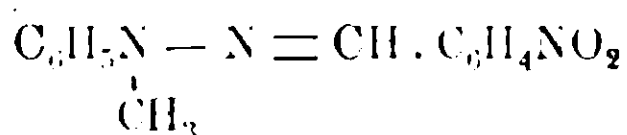
Il m-derivato è stato anche preparato da E. Bamberger e W. Pemsel per studiarne il contegno nella nitrosazione e descritto come un corpo rosso-arancio (p. f. 112-113°). Berichte, *36*, 373.

([2]) R. Ciusa, Rend. Acc. Lincei, XV, II. 726. Gazz. chim. ital., *37*, I.

([3]) Ci sembra pressochè inutile fare osservare che non si può parlare di trasformazione della forma idrazonica nella forma azoica.

$$R . NH - N = C . R_{,}R_{,,} \longrightarrow R . N = \underset{\displaystyle H}{N} - C . R_{,}R_{,,}$$

pel fatto che nei nostri idrazoni manca l'idrogeno mobile:

$$\underset{\displaystyle CH_3}{C_6H_5N} - N = CH . C_6H_4NO_2$$

1. Secondo Bruni [1], applicando la regola delle fasi, si devono esaminare i punti di fusione delle miscele delle due forme. Vi sarebbe polimorfismo nel caso che le miscele dessero un punto di fusione unico, proprio di una delle due forme; isomeria se i punti di fusione fossero diversi da quelli dei componenti.

Orbene, nel nostro caso, non solo l'una delle forme si trasforma a contatto dell'altra (possibilità che era anche stata preveduta dal Bruni), ma i punti di fusione sono identici per ambedue e per le miscele. In un altro caso, osservato da Manchot e Furlong [2] e in altri ancora in cui si ammette l'isomeria, si avrebbe un punto di fusione unico per le tutte miscele perchè, pure avendo punti di fusione diversi, i due componenti si trasformano l'uno a contatto dell'altro.

2. Secondo Wegscheider [3] la distinzione è necessaria, benchè non chiara, e si basa sui seguenti criteri:

a) Diversità dei liquidi di fusione o dei vapori delle due modificazioni indica isomeria.

Nei due casi da noi descritti i liquidi di fusione sono identici come pure le soluzioni; così avviene pure in un caso osservato da Anselmino [4], in cui è ammessa l'isomeria.

Riguardo alla diversità dei liquidi di fusione non ci pare inutile richiamare alcuni fatti noti, che ci sembrano dimostrare che anche in casi in cui si ammette il polimorfismo tale diversità può sussistere; inoltre un medesimo corpo cristallino può aversi da liquidi di fusione fra i quali si deve ammettere una diversità.

Infatti sono noti dei casi in cui soprariscaldando un liquido, o distillandolo, si può avere una forma cristallina piuttosto che un'altra [5].

Per le due forme dell'o-nitrotoluolo, Ostromysslensky (l. c.) ammette una speciale isomeria, benchè esse presentino tutti i carat-

[1] Gazz. chim. ital., 1903, I, 100.
[2] Berichte, XLII, 3030.
[3] Monatshefte, 1901, I, 334.
[4] Berichte, XL, 3394.
[5] Ostromysslensky, Zeitschrift für Physikalische Chemie, LVII, 341.

teri di modificazioni polimorfe. Nei liquidi di fusione l'A. citato non riuscì ad osservare diversità alcuna; pure bisogna pensare che qualche carattere che ci sfugge. li distingua potendosi da essi ottenere forme cristalline distinte.

Analoghi fenomeni presentano, secondo lo stesso autore, i seguenti corpi: o-clorotoluolo, o-toluidina, o-clorofenolo, o-bromotoluolo.

Tutti questi casi di dimorfismo verrebbero, come si è detto, spiegati ricorrendo ad una speciale isomeria; e qui si manifesta la tendenza a vedere delle relazioni fra la costituzione chimica e la forma cristallina: senza volere ora addentrarci a discutere più a fondo di questo argomento vogliamo far notare che non vi sarebbe motivo di ragionare diversamente pei seguenti meta-derivati che sono dimorfi: resorcina, m-cloronitrobenzolo, m-dinitrobenzolo m-bromonitrobenzolo; e così forse per altre serie di sostanze.

Nelle misure della velocità di cristallizzazione, si sono trovati dei casi in cui essa varia per ripetute fusioni, senza che ciò si possa attribuire ad alterazioni. Così, secondo Friedländer e Tammann ([1]), la velocità di cristallizzazione dell'anidride ftalica aumenta con successive fusioni, fino a un massimo: secondo Bruni e Padoa ([2]), pel m-cloronitrobenzolo si ha una diminuzione dopo ripetute fusioni, poi un aumento quando il corpo venga lasciato a sè per un certo tempo: ciò dimostra che quella diminuzione non era dovuta ad alterazione. Uno di noi ([3]) ha trovato che la velocità di cristallizzazione di certe soluzioni solide (miscele di m-bromonitro- e di m-cloronitrobenzolo; di m-bromonitro- e m-dinitrobenzolo) aumenta assai dopo un certo tempo dalla preparazione delle miscele.

b) Diversità dei derivati ottenuti dalle due forme, indica isomeria. Senonchè vi può essere isomeria anche quando i derivati sono identici, per la labilità di una delle forme.

c) La trasformabilità delle forme solide, escludendo solventi,

([1]) Zeitschrift für Physikalische Chemie, XXIV, 154.
([2]) Gazz. chim. ital., 1904, I. 15.
([3]) M. Padoa. Rend. Acc. Lincei, 1904, I, 334.

sebbene prevalga nei casi di polimorfismo. si può notare, anche secondo Wegscheider. pure in casi di isomeria.

d) Vi è isomeria se la forma stabile vicino al punto di fusione ha il punto di fusione più basso. Nei due casi da noi descritti questo criterio non ha valore; così pure nel caso di Manchot e Furlong (l. c.) e forse in altri ancora.

e) Vi è isomeria se la modificazione più stabile è la più solubile o ha la tensione di vapore più grande. Nel primo dei casi da noi descritti la solubilità è identica per le due forme: nel secondo la labilità della forma rossa impedisce tali osservazioni.

f) Vi è isomeria probabile se le due forme forniscono i medesimi derivati con velocità molto diversa. Nel nostro caso non fu potuto osservare nulla di simile.

g) Se nelle soluzioni soprasature o nei liquidi soprafusi i germi cristallini delle due forme conducono allo stato d'equilibrio con velocità assai diverse. è probabile si tratti di isomeria. Nulla di tutto questo ci fu dato di osservare.

Dal complesso di questi raffronti non si ricavano criteri decisivi per le nostre sostanze; senonchè il paragone con fatti somiglianti nei quali si dovrebbe ammettere isomeria, verificati in composti analoghi. parlerebbe piuttosto a favore di questa.

A complicare ancor più le cose in questo ordine di fatti, sopraggiunge ora la conoscenza delle sostanze fototrope; la estrema labilità delle modificazioni che la luce in esse produce. le strette relazioni che man mano vengono messe in rilievo fra struttura chimica e fototropia. la esistenza delle modificazioni soltanto allo stato solido. ed altri fatti ancora. costituiscono un insieme di caratteri fatti per assegnare a questi casi un posto intermedio fra il polimorfismo e l'isomeria.

Secondo noi non soltanto in questi casi. ma in molti altri ancora il fenomeno del polimorfismo si avvicina tanto all'isomeria e viceversa, che si può dire non esista un passaggio netto fra i due fenomeni: le relazioni fra struttura e le proprietà chimiche e fisiche sarebbero fino ad un certo punto dello stesso ordine: così la ricerca dei composti estremamente labili fra solvente e soluto è una prova della tendenza attuale a voler trovare i punti di con-

tatto tra fenomeno fisico e fenomeno chimico. che nei casi estremi sono così profondamente differenti (¹).

(¹) Avevamo già scritto questa Nota, quando comparve nell'ultimo fascicolo del Berichte, pag. 4527, una Nota di A. Fock, intitolata: *Polimorfismo e isomeria*, nella quale sono svolte considerazioni che vengono ad avvalorare il nostro modo di vedere. Ci riserbiamo di ritornare prossimamente sull'argomento.

Istituto di chimica generale della R. Università di Bologna. Dicembre 1909.

Direttore responsabile Prof. **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Italia — Via Ripetta. 39.

Sopra i sali d'ammonio degli acidi grassi (oleico, palmitico, stearico) e sulla separazione dell'acido oleico dagli acidi grassi saturi (palmitico e stearico).

Nota I di PIETRO FALCIOLA.

(Giunta il 15 gennaio 1910).

Garelli, Barbè e De Paoli hanno proposto nuovamente di operare la saponificazione delle materie grasse impiegando ammoniaca acquosa sotto pressione; e sembra abbiano ottenuto buoni risultati pratici superando con speciali apparecchi le difficoltà incontrate dai primi [1] che già da tempo proposero o tentarono invano questa speciale lavorazione.

Se la lavorazione delle materie grasse con ammoniaca, secondo i processi brevettati Barbè, Garelli e De Paoli riuscirà ad affermarsi nel campo industriale, niun dubbio che vi acquisterà in breve grande importanza, giacchè con essa si potrebbe, in ogni caso, ricavare con molta facilità dalle materie grasse la glicerina pura e si produrrebbero i saponi sodici per doppio scambio del cloruro sodico, senza impiegare gli alcali caustici o carbonati.

Ho creduto utile pertanto di assoggettare ad un minuto studio sperimentale i saponi ammoniacali dei tre acidi grassi più comuni, giacchè su questi composti la letteratura scientifica, oltre al non essere recente, è anche molto parca di notizie.

I. Stearato d'ammonio.

Chevreul descrisse uno stearato che contiene per 100 parti di acido 6,68 p. di ammoniaca e che egli otteneva ponendo l'acido stearico in ambiente di gas ammoniaca. Ho preparato il sale neutro in diversi modi: sia trattando l'acido grasso fuso con eccesso di soluzione acquosa d'ammoniaca, sia facendo passare una corrente d'ammoniaca in soluzione eterea od alcoolica dell'acido grasso.

Trovai però che il metodo migliore di preparazione consisteva nell'aggiungere un eccesso di soluzione acquosa concentrata di

[1] Luchs, 1859; Whitelaw, 1876; Violette Buisine, 1882 ed altri.

ammoniaca alla soluzione alcoolica calda di acido stearico. Col raffreddamento e sufficiente riposo si separa un precipitato cristallino, facile a filtrarsi ed a lavarsi, che, scaldato in tubetto comincia ad alterarsi già a 90° ed è completamente fuso con abbondante sviluppo di bollicine gassose a 110° circa. I cristalli perdono lentamente ammoniaca per sola esposizione all'aria già a temperatura ordinaria e più rapidamente per riscaldamento. L'analisi dei cristalli di recente preparati e ben seccati in campana su calce. ha fornito i seguenti risultati:

Ammoniaca %.

Trovato	Calcolato
1) 5,70	per
2) 5,60	$C_{18}H_{35} - O_2NH_4$
3) 5,68	5,64

Gli stessi cristalli, conservati in pesafiltro chiuso, dopo quindici giorni fornirono 5,41 % di ammoniaca.

Lasciati all'aria, la decomposizione con perdita di ammoniaca è molto più rapida: dopo 8 giorni fornirono 5,06 % di ammoniaca; dopo 15 giorni ne fornirono 4,00 %. I cristalli dibattuti con acqua e separati per filtrazione fornirono 2,84 % di ammoniaca, laddove per $C_{18}H_{36}O_2NH_4 \cdot C_{18}H_{35}O_2$ si calcola 2,90 % di ammoniaca.

Ho determinato poi di confronto, in termostato, col metodo consueto la solubilità in alcool assoluto ed acquoso a diverse temperature dello stearato ammonico e dell'acido stearico. I risultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella:

Solubilità in alcool assoluto

(Gr. di sostanza in 100 cc. di solvente).

Temperatura. . .	50°	40°	30°	20°	10°	di poco superiore allo zero
Acido stearico . .	—	13.8	4.5	2,0	0,9	—
Stearato (alcool ammoniacale). . .	5.5	1,8	0,9	0.5	0,3	0.1

Solubilità in alcool a 75° G. L.

Temperatura	50°	40°	30°	20°	10°	—
Acido stearico	—	0,77	0,39	—	0.15	—
Stearato (alcool ammoniacale)	—	5,0	1,83	—	0,56	—

Solubilità in alcool a 50° G. L.

Temperatura	—	41°	30°	23°	12°	—
Acido stearico	—	0,12	0,10	0.08	—	—
Stearato	—	3,21	1,16	0.51	0,25	—

La solubilità in etere è anche piccola; 100 p. di etere disciolgono a temperatura ordinaria circa 0,10 gr. di stearato; 100 p. di acetone a 13° ne sciolgono meno ancora e cioè circa 0,08 gr. In acqua a temperatura ordinaria la solubilità è pure debolissima.

II. Palmitato d'ammonio.

Su questo composto si hanno notizie ancora più scarse e contradditorie. Chevreul difatti descrisse un « margarato d'ammonio » analogo allo stearato: è noto però che Heintz [1] riconobbe nell'acido margarico di Chevreul una miscela di acidi palmitico e stearico. Fremy descrive un palmitato acido che si deporrebbe dalla soluzione di acido palmitico in ammoniaca acquosa. Lewkowitsch dice che i sali d'ammonio degli acidi grassi in genere si ottengono saturando gli acidi stessi con ammoniaca e che sono rapidamente dissociati (idrolizzati) in soluzione acquosa.

Ho preparato il palmitato neutro d'ammonio in modo analogo allo stearato aggiungendo ad una soluzione alcoolica calda di acido palmitico dell'ammoniaca acquosa concentrata. Lasciando riposare e raffreddare si separa il palmitato che, filtrato alla pompa, si presenta in massa bianca cristallina, perlacea a foglie. Scaldato in tubetto sembra rammollirsi verso i 90° e non fonde completamente,

(1) A., 12, p. 295.

con decomposizione e sviluppo di gas, che sopra i 100°. Ha proprietà molto simili a quelle dello stearato, tende ad eliminare ammoniaca ed a trasformarsi in sale acido. L'analisi fornisce i risultati seguenti:

Ammoniaca %.

Trovato		Calcolato
Nei cristalli appena preparati e ben freschi	6,20 6.30 6.18	$C_{15}H_{31}COONH_4$ 6,22
Nei cristalli conservati in pesafiltro chiuso. dopo 15 giorni	5.94	
Nei cristalli lasciati all'aria, dopo otto giorni	4,51 4,31	
Nei cristalli dopo trattamento con acqua. .	3.30	Calcolato per $C_{16}H_{31}O_2NH_4$ $C_{16}H_{32}O_2$ 3.26

Ho eseguito poi sul palmitato e sull'acido palmitico le stesse determinazioni di solubilità in alcool come per lo stearato; esse fornirono i risultati dello specchietto seguente:

Solubilità in alcool assoluto.

(Gr. di sostanza in 100 cc. di liquido).

Temperatura . .	50°	40°	30°	20°	10°	Poco superiore allo zero
Acido palmitico .	—	31.9	—	9,2	2.8	—
Palmitato (alcool ammoniacale) .	11	4.5	—	1,4	0.7	0.5

Solubilità in alcool a 75° G. L.

Temperatura	50°	40°	30°	20°	10°	Poco superiore allo zero
Acido palmitico	—	3,59	1,19	0,43	0,24	—
Palmitato (alcool ammoniacale)	—	14,84	11,02	4,33	1,78	—

Solubilità in alcool a 50° G. L.

Temperatura	50°	41°	30°	23°	10°	
Acido palmitico	—	0,31	0,12	0,09	0,05	—
Palmitato	—	6,69?	—	5,33	—	—

La solubilità del palmitato in etere ed in un miscuglio di parti 1 di alcool assoluto e p. 2 di etere è rispettivamente circa 0,29 % a temperatura ordinaria (18° ⁄ 20°) e 0,37 % a 13°. Nell'acetone si scioglie in proporzione del 0,20 % circa a 13°. Si conserva bene sotto campana in ambiente ammoniacale secco; 4 mesi circa dopo la sua preparazione così conservato ha dato in 2 saggi 6,19 % e 6,30 % di ammoniaca.

III. Oleato d'ammonio.

Anche per l'oleato d'ammonio ben poco si è fatto dopo le esperienze già citate di Chevreul. Nell'Enciclopedia di Wurtz è notato però che il sale è abbastanza solubile nell'acqua e che la soluzione s'intorbida e si decompone se vien portata all'ebullizione.

Ho preparato l'oleato d'ammonio con diversi metodi: uno dei migliori per averlo puro consiste nel far passare a freddo una corrente di gas ammoniaca secca in una soluzione eterea di acido oleico. Siccome l'oleato d'ammonio, come si vedrà, è molto solubile nell'alcool, non è opportuno impiegare la soluzione alcoolica. Si ottiene così una massa solida, bianca, che fonde intorno ai 78° e alla temperatura di fusione perde ammoniaca decomponendosi. Si conserva sotto campana in ambiente d'ammoniaca e secco.

All'analisi fornisce i seguenti risultati:

Ammoniaca %.

Trovato	Calcolato
5.72	per $C_{17}H_{33}COONH_4$
5,64	5,68

Lasciato all'aria tende esso pure a perdere ammoniaca ed a trasformarsi nell'oleato acido ingiallendo. Subisce facilmente la scissione idrolitica: si scioglie completamente in acqua formando un liquido colloide, gelatinoso. denso che non si riesce a filtrare attraverso carta e che, agitato con acqua, forma abbondantissima spuma. In causa di tale natura colloidale della soluzione acquosa dell'oleato non sono riuscito a trar partito della solubilità in acqua per separare l'oleato dallo stearato e palmitato insolubili per le applicazioni analitiche; non è escluso però che in grande, con opportuni artificii la separazione a mezzo dell'acqua possa avere utili applicazioni industriali.

Si presta invece molto meglio ad effettuare tale separazione un altro solvente. l'alcool, nel quale l'oleato ammonico è molto solubile. Alla temperatara di 50° centigradi di fatti l'alcool assoluto ne scioglie circa un egual peso ed alla temperatura di 10°, 100 cc. ne sciolgono 59 gr. mentre nell'alcool acquoso (75° G.L.) la solubilità è molto inferiore come si vede nello specchietto seguente:

Solubilità nell'alcool assoluto.

(Gr. di sostanza in 100 cc. di solvente).

Temperatura	50°	30°	10°	Poco superiore allo zero.
Acido oleico	—	—	—	—
Oleato	100	—	59	31

Solubilità nell'alcool a 75° G. L.

Temperatura	—	30°	20°	—
Acido oleico	—	—	—	—
Oleato	—	10,86	8,20	—

In etere è solubile circa 16.9 % a temperatura ordinaria ed in un miscuglio di alcool (parti 1) ed etere (2 p.) è solubile circa 9.45 % a 15°; in acetone si scioglie nella proporzione di circa 4.7 % a 15°.

Ho sperimentato senza fare determinazioni quantitative la solubilità dei saponi ammonici in altri solventi ed ho riassunti i risultati nella seguente tabella:

Solvente	Oleato	Palmitato	Stearato
Acqua	Molto solubile con emulsione	Pochissimo solubile	Pochissimo solubile
Etere	Difficilmente solubile a freddo e a caldo	Difficilmente solubile a freddo e a caldo	Difficilmente solubile a freddo e a caldo
Benzolo. . . .	Difficilmente solubile a freddo facilm. a caldo	Difficilmente solubile a freddo solubile a caldo	Difficilmente solubile a freddo e a caldo
Cloroformio . .	Abbastanza solub. a freddo, meglio a caldo	Facilmente solubile a caldo	Difficilmente solubile a freddo, facilmente a caldo
Solfuro di carbonio. . . .	Pochissimo solub. a freddo, difficilm. a caldo	Alquanto solubile a caldo	Insolubile a freddo, facilmente solubile a caldo
Xilolo	Difficilmente solub. a freddo, solub. a caldo	Difficilmente solubile a freddo, solubile a caldo	Difficilmente solubile a freddo, facilmente a caldo
Etere di petrolio	Alquanto solubile a freddo e a caldo	Quasi insolubile a freddo e a caldo	Quasi insolubile a freddo e a caldo
Tetracloruro di carbonio . .	Poco solub. a freddo, più solubile a caldo	Facilmente solubile a caldo	Difficilmente solubile a freddo, facilmente a caldo
Acetone . . .	Poco solub. a freddo, più facilmente a caldo	Difficilmente solubile a freddo ed a caldo	Difficilmente solubile a freddo e a caldo

*
* *

In queste ricerche un fatto saliente è, senza dubbio, la grande differenza di solubilità in alcool assoluto che esiste fra l'oleato ammonico ed il palmitato e lo stearato. Ho quindi istituito qualche esperienza per vedere se sia possibile per tal via da complesse miscele di acidi separare l'acido oleico dai due acidi saturi e così pure dalle complesse miscele dei gliceridi naturali.

E' noto che il problema ha grande importanza per la tecnologia come per l'analisi e le ricerche sperimentali sulle materie grasse.

Nell'industria dei corpi grassi la separazione dell'acido oleico, ed in genere degli acidi liquidi, si fa ancora unicamente ricorrendo alla pressione; ma la letteratura tecnologica non manca di brevetti nei quali si propongono processi basati su principii affatto diversi.

Nell'analisi chimica, per lo studio e l'identificazione delle materie grasse, la separazione dell'acido oleico (ed in genere degli acidi grassi non saturi e liquidi contenuti sotto forma di gliceridi nelle miscele costituenti i grassi naturali) dagli acidi solidi. ha grande importanza e per trovare metodi adatti a conseguirla si fecero numerose ricerche. Il processo più in uso e che sembra essere il più adatto è quello proposto già da Gusserow (1828) elaborato in seguito da Warrentrapp che consiste nel preparare i sali di piombo degli acidi grassi e trattarli con etere: soltanto i sali di piombo degli acidi grassi liquidi, essendo solubili, passano nel filtrato. Il metodo, tuttavia, è di manualitá complessa ed importa perdita di tempo e rilevante consumo di etere.

Inoltre recenti studii dimostrarono che la separazione è ben lungi dall'esser netta. Non è qui il luogo di riassumere tutta la copiosa letteratura sull'argomento, ma non posso fare a meno di ricordare le osservazioni di Twitchell ([1]) di Lidoff ([2]) secondo le quali i risultati riescono inesatti per la rapida alterabilità dei sali all'aria, oltrechè per l'essere anche il palmitato e lo stearato di piombo alquanto solubili nell'etere; quelle di « Lewkowitsch »

([1]) J. chem. ind. soc., 1895, p. 315.
([2]) Ber., Ref., 26-27

(Huiles. Graisses et Cires p. 469) dalle quali risulta che tale solubilità cresce notevolmente quando l'etere contiene forti quantità di oleato piombico; di « Mulder » (Chemie der austrocknenden Oele 1864, p. 44), di Clapham il quale afferma che, variando le condizioni di temperatura, quantità di solvente, ecc. i risultati variano grandemente; di Fahrion [1] e altri. Al metodo Warrentrapp proposero modificazioni, Oudemans [2], Kremel [3], Rose [4], Muter e Koningh [5] e Lane [6]; ma talune di queste modificazioni, se pure hanno reso il processo alquanto più esatto, ne hanno singolarmente complicato l'esecuzione.

Twitchell propose [7] di sostituire l'etere con l'etere di petrolio; Farnsteiner [8] propose il benzolo. Partheil e Ferié [9] proposero un metodo di separazione fondato sulla diversa solubilità dei saponi di litio in alcool, Heintz propose la precipitazione frazionata in soluzione alcoolica a mezzo di acetato di magnesio, di bario o di piombo: ma nessuno di questi metodi è resistente ad una seria critica e nemmeno si può dire abbia ricevuto in realtà pratica applicazione.

Il processo fondato sulla solubilità in etere dei sali di piombo è impiegato da Tortelli e Ruggieri (Orosi 1900) ed in questo caso serve molto bene perchè non si tratta di determinare quantitativamente gli acidi grassi liquidi e solidi, ma solo di ricavarli nella totalità anche non puri, per eseguire su di essi le reazioni di Bechi Baudoin, Maumené, ecc.

Da tutto questo appare l'importanza del problema il quale non ha ancora ricevuto una soluzione che precisamente soddisfi. Le mie esperienze dimostrano che, traendo partito dalla diversa solubilità in alcool assoluto dell'oleato, palmitato, stearato d'ammonio, si può dare una soluzione al problema altrettanto appros-

(1) Zeit f. Angew. Chem., 1904., 1488.
(2) Iourn f. prakt. Ch., (99) 407.
(3) Pharm. Centralhalle, (5) 337.
(4) Rep. analyt Chem. (6) 685.
(5) The analyst, 1889-61.
(6) Journ. Am. Chem. Soc., 1893.
(7) J. Chemie Soc. Ind., 1895, 505.
(8) J. ch. soc. ind., 1898, 804 e Zeit. Untersuch Nahrungs ù Genüssmittel 1898, 390.
(9) Arch. de Pharm., 1903, 545.

simata, quanto quella fornita da altri metodi, con processo più rapido e di più semplice esecuzione.

Difatti, per procedere alla separazione, basta sciogliere in poco etere caldo la miscela degli acidi grassi, far gorgogliare nella soluzione eterea una corrente di gas ammoniacale e raffreddare a temperatura ordinaria; poi evaporare quasi tutto l'etere e trattare la massa più o meno pastosa con quattro volte circa il proprio volume di alcool freddo (verso 0°) e ammoniacale, agitare, spappolare rapidamente e completamente i grumi, filtrare alla pompa e lavare colla minore quantità possibile di alcool assoluto e raffreddato come sopra.

Il filtrato vien trattato con acido cloridrico diluito e scaldato a bagno maria per cacciare l'alcool; si hanno così gli acidi grassi liquidi.

Sul filtro rimangono i saponi ammonici degli acidi solidi, che vengono messi in libertà mediante acido cloridrico diluito, secondo i metodi consueti.

Ho applicato la separazione ad alcune miscele da me fatte con pesi noti di acido oleico, palmitico, stearico puri, di Kahlbaum. Ecco i risultati ottenuti:

			Trovato	
A	Acido oleico. . . . gr.	1,92	Acido oleico. . . gr.	2,08
	Acido palmitico e stearico insieme »	1,28	Acidi saturi . . . »	1,18
	Totale »	3,20	Totale »	3,26
B	Acido oleico. . . . gr.	1.00	Acido oleico. . . gr.	1,12
	Acido palmitico . . »	1,00	Acidi saturi . . . »	1,82
	Acido stearico . . . »	1,00		
	Totale »	3.00	Totale »	2,94
C	Acido oleico. . . . gr.	5,00	Acido oleico. . . gr.	4,85
	Acido palmitico . . »	2.50	Acidi saturi . . . »	5,20
	Acido stearico . . . »	2.50		
	Totale »	10,00	Totale »	10,05
D	Acido oleico. . . . gr.	4.95	Acido oleico. . . gr.	4,89
	Acido palmitico . . »	2,55	Acidi saturi . . . »	4.97
	Acido stearico . . . »	2,48		
	Totale »	9.99	Totale »	9.85

Ecco i risultati ottenuti in due casi in cui il magma dei sali ammoniacali trattato con alcool appariva ricco più o meno di grumi e mal spappolato.

			Trovato	
E	Acido oleico. . . . gr.	5,08	Acido oleico. . . gr.	3.92
	Acido palmitico . . »	2,50	Acidi saturi . . . »	6,26
	Acido stearico . . . »	2.47		
	Totale »	10.05	Totale »	10.18
F	Acido palmitico . . gr.	2,40	Acido oleico. . . gr.	2,99
	Acido oleico. . . . »	5.02	Acidi saturi . . . »	6.86
	Acido stearico . . . »	2,48		
	Totale »	9.90	Totale »	9,85

Gli acidi del filtrato si mantenevano limpidi e soddisfacente-mente elevati erano i punti di fusione degli acidi solidi.

Adoperando alcool assoluto e raffreddato, le filtrazioni sono più rapide e di manualità più comoda; il magma dei sali è meno pastoso; l'oleato a freddo in soluzione alcoolica filtra meglio che non in soluzione concentrata e calda.

Ho istituito qualche ricerca nel senso di evitare il passaggio di ammoniaca gassosa nella soluzione eterea degli acidi grassi; ho trattato cioè a caldo questi ultimi con alcool assoluto fortemente ammoniacale ed ho a poco a poco, agitando bene, raffreddato, prima a temperatura ordinaria, poi in acqua e ghiaccio ed ho filtrato rapidamente.

In tali esperienze preliminari ho fin qua avuto buoni risultati, analoghi a quelli surriferiti ed è a ritenere che, operando in questo senso, si potrà dare una manualità ancora più semplice alla separazione. Naturalmente gli acidi liquidi in questo processo di separazione dimostrano tendenza ad alterarsi, ad arrossare, specialmente dopo prolungati riscaldamenti all'aria od essiccamenti in stufa.

Il metodo, ben condotto, può fornire risultati se non del tutto esatti, certo per la tecnica analitica soddisfacenti; ho cominciato altresì ad applicarlo per separare gli acidi liquidi da taluni campioni di sego, di strutto, di olio di sesamo ecc.; e per controllare i risultati, ho determinato numeri di iodio e punti di fusione sugli

acidi grassi separati, poichè è noto che con questi dati si può calcolare con sufficiente approssimazione la percentuale di acidi grassi liquidi e solidi che entrano nella composizione dei gliceridi

Si deduce pertanto da queste esperienze che i sali ammonici degli acidi oleico, palmitico e stearico possono opportunamente servire per separare, a scopi analitici l'acido oleico dagli acidi palmitico e stearico, valendosi appunto della loro diversa solubilità in alcool assoluto, specialmente ammoniacale.

Sulla determinazione del tannino nei liquidi concianti mediante l'impiego del refrattometro ad immersione di Zeiss.

Nota di P. FALCIOLA e M. CORRIDI.

(Giunta il 15 gennaio 1909).

Dopo l'interessante pubblicazione fatta l'anno scorso da Carlo G. Zwick [1] nella quale questo Autore ha per il primo proposto l'impiego del refrattometro ad immersione per l'analisi dei liquidi concianti, nulla più venne fatto sull'argomento [2]. Laddove per stabilire, come ben osserva lo Zwick, se tale metodo d'analisi è veramente suscettibile di utili applicazioni, occorre assoggettarlo da diverse parti ad un'estesa prova sperimentale. Per tal motivo quindi abbiamo creduto utile di eseguire queste ricerche.

E' noto del resto che questo apparecchio tende sempre più ad entrare nell'analisi tecnica. Fu proposto recentemente [3] per il controllo di fabbrica delle distillerie e nelle fabbriche di birra, per avere con precisione e grande rapidità il *grado di attenuazione* dei mosti e sorvegliare l'andamento della fermentazione, e

[1] Chem. Zeit., 1908, 406.

[2] Questa Nota era già stata presentata alla Commissione giudicatrice pel conferimento dei premi da distribuirsi ai giovani chimici italiani desiderosi di partecipare al VII Congresso internazionale di Chimica applicata in Londra 1909, quando nel fascicolo del 1° maggio del « Collegium » (organo dell'Associazione internazionale dei Chimici dell'industria del cuoio) è apparso il lavoro di John Sager eseguito nella Deutscher Gerberschule di Freiberg sullo stesso argomento e con risultati poco diversi.

[3] Chem. Zeit., 1908, 250.

si tenta ora di introdurre l'uso dell'apparecchio anche nei zuccherifici.

La determinazione del tannino nei liquidi concianti viene, com'è noto, eseguita così: del liquido conciante (preparato secondo norme ben determinate dai campioni di estratti o materiali tannici diversi) si determina, per evaporazione in capsule tarate di argento o di platino, il residuo secco. In altra porzione del liquido stesso si procede alla detannizzazione con polvere di pelle; cioè vi si scioglie il tannino facendolo assorbire dalla polvere di pelle seguendo o il metodo del filtro a campana Procter od il metodo dell'agitazione, ufficiale dell'A. I. C. I. C. (Associazione internazionale dei chimici dell'industria del cuoio). Sul liquido detannizzato e filtrato si determina di nuovo il residuo secco dell'evaporazione la cui qualità fa conoscere i *non tannini*. La differenza delle due determinazioni fornisce il tannino contenuto nel campione analizzato.

Come si vede necessitano due evaporazioni a secco del liquido e successivo essiccamento per parecchie ore in stufa con grandi precauzioni. Se si vogliono ottenere risultati concordanti bisogna operare sempre nelle stesse condizioni e vi sono, in proposito, prescrizioni rigorose suggerite da ricerche sperimentali assai numerose e dettagliate. Queste evaporazioni e questi essiccamenti fino a peso costante rendono il metodo lungo. Hammer (1), Muntz e Ramspacher (2), Villon (3), Carini (4), Herrenschmidt (5) cercarono di evitare le evaporazioni con diversi metodi e sopratutto determinando la densità dei liquidi prima e dopo la detannizzazione; ma nessuno di tali metodi, per l'insufficiente sensibilità e precisione, venne adottato in pratica.

Ora, il fatto della detannizzazione dal liquido produce in esso, oltre ad una diminuzione di densità, variazioni di altre proprietà fisiche e sopratutto diminuzione della densità ottica e conseguentemente del potere rifrangente. Col mezzo del rifrattometro ad immersione di Zeiss, di nuova costruzione, la misura dell'indice di rifrazione si può fare con molta esattezza anche nei liquidi

(1) Dingl. polyt. Journ., 1899 (49), 300.
(2) Comptes Rend., 1874 (79), 300.
(3) Bull. Soc. Chim. Paris, 1887 (47), 97.
(4) Ledermarkt. Collegium, 1904, 340, 47.
(5) Ib., 1907, 67.

concianti colorati purchè sempre limpidissimi come già ha dimostrato lo Zwick. Lo strumento, di fatti, concede di apprezzare esattamente i decimi di divisioni della scala e, con una certa approssimazione. i centesimi.

Abbiamo sperimentato su un discreto numero di campioni di estratti tannici provenienti dalle Ditte F.lli Dufour, Lépetit-Dollfuss Gansser e da fabbriche estere e che appartenevano alle collezioni della R. Stazione Sperimentale per l'industria delle pelli in Napoli. Di questi estratti pesavamo da 11 a 15 gr. che sciglievamo in acqua calda portando ad un litro. Le soluzioni, filtrate se necessario per aspirazione attraverso candele porose, venivano osservate al rifrattometro prima e dopo la detannizzazione. Quest'ultima fu sempre eseguita col metodo del filtro a campana (Procter) giacchè per taluni riguardi la troviamo preferibile; pel controllo poi in altra porzione del liquido stesso, prima e dopo la detannizzazione, si determinava, con le norme prescritte, il residuo secco dall'evaporazione. Si aveva così la determinazione del tannino per via gravimetrica e da questo dato si poteva calcolare la percentuale di tannino corrispondente per i diversi estratti ad una divisione della scala rifrattometrica.

I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella seguente:

Estratto di	Grammi sciolti in un litro	Residuo dell'evaporazione per 100 cc³ di		Tar… 1… Deter… gra…
		liquido non detannizzato	liquido detannizzato	
Mirabolani	16.26	0.735	0.265	
»	11.46	0.454	0.308	
»	13.69	0,528	0.196	
»	11,62	0,444	0,164	
»	12,23	0.474	0.140	
»	13,51	0.5575	0,210	
»	12,22	0,504	0.168	
»	11.64	0.484	0,140	
»	11,64	0,484	0.148	
»	11,64	0,484	0,198	
»	11,42	0.460	0,144	
»	12,20	0.490	0,142	
»	12,20	0,490	0.170	
»	11.88	0,486	0.168	
Mimosa	13,80	0.722	0.256	
»	11,57	0.606	0,268	
»	12,56	0,624	0,174	
»	11,53	0,572	0.116	
»	11,06	0,546	0,108	
Quebracho	12.68	0.652	0.128	
»	11,93	0.636	0,176	
»	11,14	0,5936	0,164	
»	11,38	0,578	0,040	
(CAD)	12.62	0.284	0.058	
Pino toscano	12,37	0.448	0.244	
Giallo Cuba	11,76	0.538	0.202	
Quercitrone	13,01	0,504	0,292	
»	12,03	0.424	0.120	
Castagno	12,51	0.586	0.200	
»	17,80	0,870	0,270	
Sommaco	11.60	0,514	0,242	

Divisioni ...ala rifrattometrica ...tate dal liquido		Divisioni scala corrispondenti al tannino per litro	Divisioni della scala corrispondenti al tannino per 100 cc.	Tannino per 100 cc³ corrispondenti ad una divisione della scala	Equvilenti medi
...ato	detannizzato				
	15,80	2.7	0,270	0,174	
	16.35	0.80	0,080	0.172	
	15,60	1,90	0,190	0,174	0,171
	15.40	1.75	0,175	0,160	
	15,55	1.90	0.190	0,175	
	15,60	1,80	0,180	0,193	
	15,45	1,90	0,190	0,176	
	15,55	1.85	0,185	0,186	
	15,55	1,85	0,185	0,181	
	15,83	1,57	0,157	0,182	
	15.55	1,80	0,180	0.175	0,181
	15.65	1.90	0.190	0.183	
	15.75	1,90	0.180	0,181	
	15,55	1,85	0.185	0,181	
	15,80	2,80	0,280	0,166	
	16,10	2.00	0,200	0,169	
	15.60	2.60	0,260	0.173	
	15.50	2.68	0.268	0.170	0,170
	15,65	2,55	0,255	0.171	
	15.40	3,10	0,310	0,169	
	15.70	2,70	0,270	0,170	
	15.65	2.50	0.250	0,171	
	15.00	3,[illegible]5	0.315	0,170	0.168
	15,20	1.40	0.140	0,161	
	15.80	1.20	0,120	0,170	
	15,75	2.10	0,210	0.160	
	16,30	1.20	0.120	0.176	0,177
	15.55	1,70	0,170	0,178	
	15.75	2,20	0.220	0.175	0.176
	15.90	3.40	0.340	0,176	
	15,90	1.75	0,175	0.172	

I risultati di queste esperienze concordano, in massima, con quelli ottenuti dallo Zwick. Gli equivalenti rifrattometrici qui trovati per i diversi estratti oscillano fra 0,170 e 0,180. Per il quebracho l'accordo con lo Zwick è quasi perfetto giacchè si trova 0.168 e lo Zwick 0,169 (con due sole esperienze). Vi è invece una differenza molto sensibile per gli estratti di mirabolani. I nostri cinque campioni forniscono in media 0,171 mentre lo Zwick in due campioni trovò 0,189.

Nella seguente tabella sono disposti gli equivalenti rifrattometrici ottenuti dallo Zwick, dal Sager e da noi.

Equivalenti rifrattometrici seconndo

	Zwick		Sager		Falciola-Corridi		
	Numeri limiti	Media	Numeri limiti	Media	Numeri limiti	Media	Numero delle determi·nazioni
Mirabolani	0,194 ÷ 0,195	0,194	0,173 ÷ 0,195	0,185	0,160 ÷ 0,175	0,171	5
Vallonea	0,175	—	—	—	0,175 ÷ 0,193	0,181	9
Mimosa . . . . . ,	—	—	0,152 ÷ 0,170	0,162	0,166 ÷ 0,173	0,170	5
Quebracho	estratto —	—	0,151 ÷ 0,176	0.167	0,101 ·| 0,171	0.169	5
	legno 0,168	0,168	0,171 ÷ 0,187	0,180			
Pino toscano	corteccia 0,192 ÷ 0,193	0,193	0,175 ÷ 0,198	0,187	0,170	0,170	1
	estratto —	—	0,193	—			
Quercitrone	—	—	—	—	0,176 ÷ 0,178	0,177	2
Castagno	—	—	—	—	0,175 ÷ 0,176	0,176	2
Giallo Cuba	—	—	—	—	0,160	0,160	1
Sommaco	0,179 ÷ 0,182	0,181	0,179 ÷ 0,180	0.180	0,172	0.172	1

Lo Zwick ha fatto intravedere la possibilità di poter, a mezzo del rifrattometro, identificare la natura dei diversi estratti. Ciò sarebbe possibile se ogni materia conciante avesse realmente uno speciale equivalente rifrattometrico. Ma, dalle presenti esperienze ciò sembra non sia o, per lo meno, le differenze di numero equivalente tra un tannino e l'altro non sono molto sensibili e sono dello stesso ordine di grandezza di quelle che si riscontrano fra campioni di estratti delia stessa materia conciante preparata in modo diverso, decolorata più o meno, proveniente da stabilimenti differenti. Ciò si vede sopratutto dalle nostre analisi di estratti di Vallonea.

Sopra alcuni derivati dell'aldeide 3-nitro-cuminica

Nota di G. PIZZUTI

(*Giunta il 9 febbraio 1910*).

Avendo avuto occasione di preparare per il Dott. G. Bargellini una certa quantità di aldeide 3-nitro-cuminica, mi sembrò non privo di interesse studiarne alcuni dei derivati caratteristici, dei quali in questa nota descriverò brevemente le proprietà più importanti.

Aldeide 3-nitro-cuminica. — Questa aldeide fu preparata, secondo le indicazioni di Lippmann e Strecker [1] facendo cadere goccia a goccia 1 p. di aldeide cuminica in una mescolanza ben raffreddata di 7 p. di acido nitrico fumante (d = 1,5) e 14 p. di H_2SO_4 conc., iu maniera che la temperatura non oltrepassasse i 15°. Dopo aver finito di aggiungere l'aldeide, si lascia in riposo per qualche minuto, poi si getta il prodotto della reazione nell'acqua fredda o meglio nel ghiaccio in pezzi. Si separa dapprima un olio giallognolo che, dopo poco tempo, si solidifica.

Il prodotto filtrato, asciugato e polverizzato si lava con una soluzione tiepida di carbonato sodico, poi si lava bene con acqua e si cristallizza infine dall'alcool caldo.

Per raffreddamento si deposita in aghetti giallognoli (per evaporamento delle acque madri in tavole) fusibili a 53°-54°.

(1) Lippmann e Strecker, B., *12*, 76. Widmann, B., *15*, 167.

Gr. 0,3624 di sostanza dettero cc. 25 di N misurati a 755 mm. e 29°. Donde per cento:

Calcolato per $C_{10}H_{11}O_3N$: N 7,25; trovato: N 7,44.

Ossima dell'aldeide 3-nitro-cuminica. — Gr. 1.93 di aldeide furono sciolti in 10 c.c. di alcool: alla soluzione scaldata a b. m. fu aggiunta una soluzione di gr. 1 di cloridrato d'idrossilammina e gr. 4,14 di carbonato sodico in 10 cc. di acqua. Questa soluzione idroalcoolica fu riscaldata per circa due ore a b. m. in un palloncino munito di refrigerante a ricadere. Per aggiunta di acqua al prodotto della reazione si precipita una sostanza di aspetto resinoso che poi diviene solida. Dopo averla separata per filtrazione, fu fatta asciugare.

Alla sua soluzione nel benzolo fu aggiunta ligroina fino a intorbidamento: lasciando stare questa soluzione si deposita l'ossima in aghetti scolorati fusibili a 74°-76°, i quali alla luce si vanno colorando in giallo-rosso.

Gr. 0,3122 di sostanza dettero gr. 0,6582 di CO_2 e gr. 0.1684 di H_2O.

Gr. 0,1360 di sostanza dettero c c.17 di N misurati a 757 mm. e 30°. Donde per cento:

Calcolato per $C_{10}H_{12}O_3N_2$: C 57,69; H 5,77; N 13,46.
Trovato: C 57,49; H 5,99; N 13,44.

La sostanza è insolubile nell'acqua e nella ligroina; si scioglie invece facilmente nell'alcool, nel benzolo, nell'etere, ac. acetico, acetone e cloroformio.

Fenilidrazone dell'aldeide 3-nitro-cuminica. — Alla soluzione di gr. 1 di aldeide in 10 c.c. di alcool aggiunsi 1 gr. di fenilidrazina e 2 c.c. di ac. acetico. Si riscalda per circa 6 ore a b. m. in un palloncino munito di refrigerante a ricadere. Per raffreddamento si ha un abbondante precipitato rosso cristallino che si filtra alla pompa e si lava con poco alcool. Facendolo cristallizzare nell'alcool bollente si ottiene il fenilidrazone sotto forma di bellissime scagliette rosse splendenti che a 123° si fondono in un liquido giallo.

Dall'alcool diluito con poca acqua si ottiene invece cristallizzato in aghi rossi lunghi qualche centimetro fusibili a 120°. la polvere dei quali è gialla aranciata.

Gr. 0,1541 di sostanza dettero c.c. 21 di N misurati a 763 mm. e 30°. Donde per cento:

Calcolato per $C_{16}H_{17}N_3O_2$: N 14,84; trovato: N 14,77.

Questo fenilidrazone è insolubile nell'acqua e poco solubile nella ligroina. E' solubile in alcool più a caldo che a freddo, assai solubile in benzolo, cloroformio, acetone, etere, ac. acetico.

Semicarbazone dell'aldeide 3-nitro-cuminica. — Alla soluzione di gr. 2,4 di aldeide in c.c. 30 di alcool si aggiunge una soluzione di gr. 2,4 di cloridrato di semicarbazide e gr. 6,1 di Na_2CO_3 in c.c. 30 di acqua. Questa soluzione idroaloolica si riscalda a b. m. a ricadere per circa 2 ore. Per aggiunta di acqua al prodotto della reazione si ha un precipitato fioccoso bianco che fu filtrato, lavato e fatto asciugare.

La sostanza così ottenuta fu fatta cristallizzare nell'alcool bollente dal quale per raffreddamento si deposita in aghetti scolorati disposti a ventaglio che si fondono a 222° previo rammollimento. Alla luce ingiallisce.

Gr. 0,1019 di sostanza dettero cc. 20,7 di N misurati a 761,5 mm. e a 27°. Donde per cento:

Calcolato per $C_{11}H_{14}N_4O_3$: N 22,40: trovato: N 22,34.

Questo semicarbazone è insolubile nell'acqua, nell'etere e nella ligroina; poco solubile in acido acetico, acetone, cloroformio, benzolo. Più facilmente si scioglie nell'alcool bollente.

Condensazione dell'aldeide 3-nitro-cuminica con acido rodaninico. — Una delle proprietà caratteristiche delle aldeidi aromatiche è quella di dare prodotti di condensazione con l'acido rodaninico. Dall'aldeide nitro-cuminica ho potuto ottenere un prodotto analogo a quelli che Bargellini [1] preparò da molte altre aldeidi aromatiche.

Gr. 1,33 di ac. rodaninico e gr. 2 di aldeide furono disciolti in c.c. 30 di alcool. Alla soluzione scaldata a b. m. aggiunsi c.c. 3 di H_2SO_4 conc. Appena versato l'acido solforico, comincia a depositarsi una sostanza gialla cristallina la cui quantità non aumenta più dopo due ore di riscaldamento. Si filtra e si fa cristallizzare il prodotto dall'alcool diluito. Si ottiene così il prodotto di condensazione in scagliette di un color giallo vivo, fusibili a 180°.

[1] Bargellini, Gazz. chim. ital., *36*, II, 129.

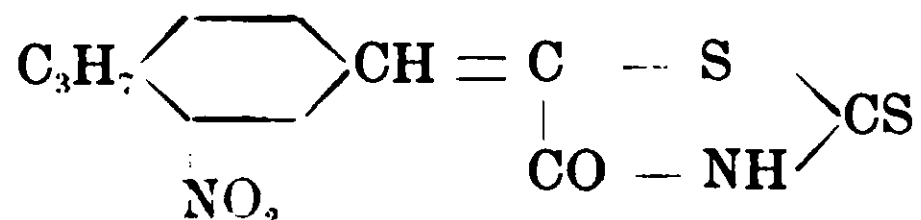
Gr. 0,2514 di sostanza dettero gr. 0,4652 di CO_2 e gr. 0.0920 di H_2O.

Gr. 0,2757 di sost. dettero cc. 21,5 di N misurati a 757 mm. e 15°.

Calcolato per $C_{13}H_{12}N_2O_3S_2$: C 50,64; H 3,89; N 9.09.

Trovato: C 50,46; H 4.06; N 9.05.

Questo prodotto di condensazione è dunque un acido 3-nitro-4-isopropil-benziliden-rodaninico per il quale potremo scrivere la formula di eostituz'one

```
C3H7<____>CH = C  -- S
                |        >CS
  NO2           CO -- NH/
```

E' insolubile nell'acqua e nella ligroina, solubile invece nell'alcool etere, acetone, cloroformio, benzolo.

Nell'ac. solforico conc. si scioglie con colorazione giallo chiara.

Condensazione dell' aldeide 3-nitro-cuminica con metil-fenil-pirazolone — Gr. 0.96 di aldeide 3-nitro-cuminica furono sciolti in alcool freddo insieme con gr. 0,87 (una molecola) di metil fenil-pirazolone fusibile a 128°, preparato secondo le indicazioni di Knorr [1] da etere acetacetico e fenilidrazina. Riscaldando la soluzione alcoolica a b. m., comincia subito a depositarsi una sostanza cristallina giallognola la cui quantità non aumenta più dopo 10-15 minuti di riscaldamento. Si lascia raffreddare e si filtra lavando con alcool. Fatta cristallizzare nell'alcool bollente, si deposita per raffreddamento in scagliette splendenti giallognole che a 180° cominciano a decomporsi o a 205°-208° sono completamente fuse e decomposte di un liquido rosso denso.

La sostanza si scioglie facilmente in cloroformio ed è solubile a caldo in acido acetico, in benzolo, in alcool; poco solubile invece nell'etere, insolubile in acqua. Nell'acido solforico concentrato si scioglie senza dare colorazione. Sottoposta all'analisi la sostanza seccata a 100° dette i seguenti risultati.

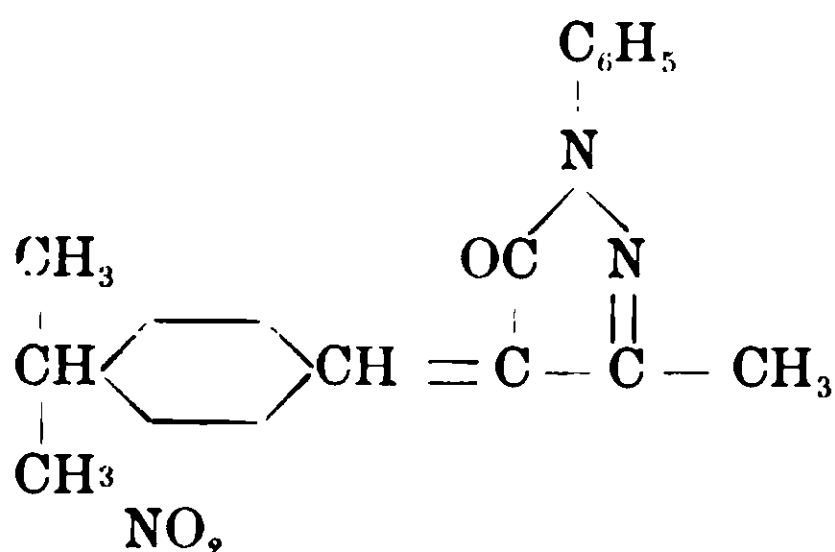
Gr. 0.1517 di sostanza dettero c c. 17.2 di N misurato a 757 mm. e 26°. Donde per cento:

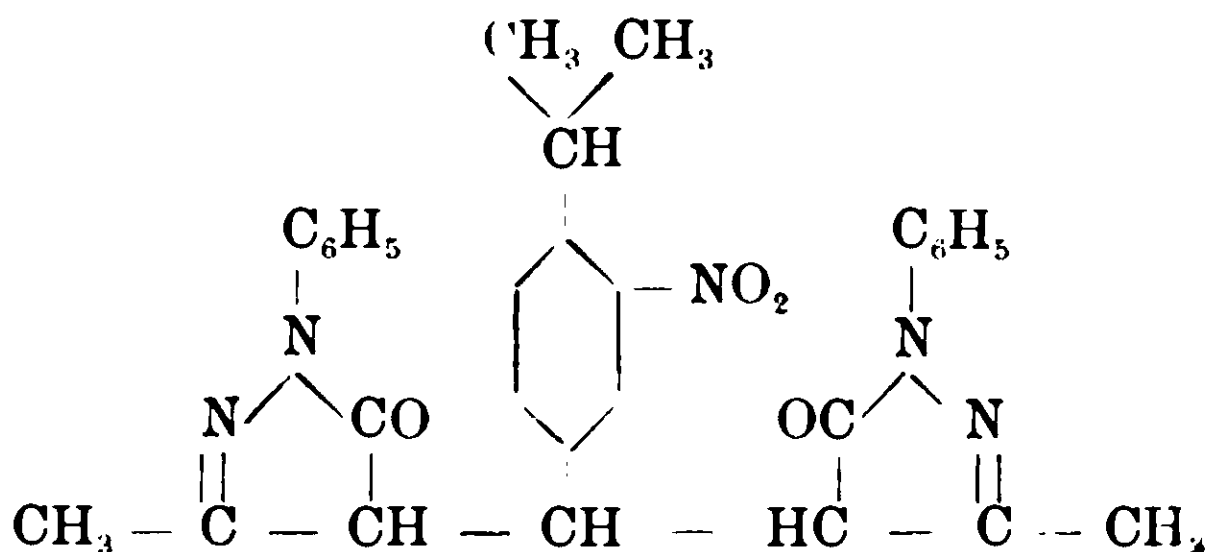
Calcolato per $C_{19}H_{19}O_3N_3$: N 12.46; trovato: 12.46.

Questa formula corrisponderebbe ad un prodotto di condensa-

(1) Knorr, B., *16*, 2597; A., *238*, 147.

zione fra una molecola di aldeide 3-nitro-cuminica e una molecola di metil-fenil-pirazolone:

```
                            C6H5
                             |
                             N
                            / \
CH3                       OC   N
 |      ______             |   ||
CH<            >CH  = C  -  C - CH3
 |      ‾‾‾‾‾‾
CH3
     NO2
```

Facendo reagire insieme una molecola di aldeide 3 nitro cuminica con due molecole di metil-fenil-pirazolone si ottiene un prodotto differente da quello sopra descritto, ma la quantità di N in esso contenuta non corrisponde al calcolato per la formula $C_{29}H_{29}O_4N_5$ che si poteva prevedere:

```
                      CH3  CH3
                        \ /
                        CH
        C6H5             |               C6H5
         |              / \              |
         N             |   |- NO2        N
        / \            |   |            / \
      N    CO           \ /           OC    N
      ||   |                           |    ||
CH3 - C  - CH   -   CH   -   HC   -   C  - CH3
```

Per ottenere questo nuovo composto, si riscalda a b. m. per un'ora una soluzione alcoolica di una molecola di aldeide 3-nitro-cuminica e due molecole di metil-fenil-pirazolone. Per raffreddamento si depositano aghetti giallognoli che si fanno cristallizzare nell'alcool bollente. Si ottengono così aghi leggermente colorati in giallo, mentre nelle acque madri resta una sostanza colorante rossa. Gli aghi ottenuti a 140° diventano rossi e a 151-153° si fondono. Questa sostanza è insolubile nell'acqua e nella ligroina: si scioglie nell'acetone. nell'acido acetico, nel benzolo e nel cloroformio. Nell'acido solforico concentrato si scioglie senza dare colorazione.

Sottoposta all'analisi la sostanza seccata nel vuoto su acido solforico dette i seguenti risultati:

Gr. 0,1967 di sost. dettero cc. 18,5 di N misurati a 758 mm. e 20°.

Gr. 0,2245 di sost. dettero cc. 22 di N misurati a 766 mm. e 30°.

Donde per cento:

Trovato: N 10,69; 10,66.

Il calcolato per $C_{29}H_{29}O_4N_5$ sarebbe 13.69 %.

Avendo osservato che la sostanza scaldata a 100° perdeva di peso, continuai il riscaldamento a 100° fino a peso costante, raggiunto il quale, la sostanza aveva perso il 4 % circa del proprio peso. Il prodotto era diventato granuloso e giallo chiaro.

Gr. 0.1148 di sostanza scaldata a 100° fino a costanza di peso dettero cc. 13 di N misurato a 760 mm. e 27°.

Donde N % trovato: 12.43.

La quantità di N contenuta in questa sostanza è quindi eguale a quella del prodotto ottenuto per condensazione di una molecola di aldeide 3-nitro cuminica con una molecola di metil-fenil-pirazolone. Però dopo il riscaldamento a 100°, il punto di fusione di questa sostanza rimane inalterato a 153° e non sale fino a 205-208°, come avrebbe dovuto fare se si fosse veramente trasformata nel primo prodotto descritto.

Roma, Istituto chimico della R. Università.

Sui complessi degli acidi permolibdico e pertunstico con acidi organici attivi.

Nota di ARRIGO MAZZUCCHELLI e MARIO BORGHI.

(Giunta il 14 febbraio 1910).

In una nota precedente [1] si sono riferite alcune esperienze dirette ad accertare la capacità per l'acido permolibdico di formare anioni complessi, analoghi a quelli di cui è noto un così gran numero per l'acido molibdico ordinario. Da queste esperienze fra altro, sono risultati sicuri accenni della esistenza di ozomolibdotartrati, che tuttavia non si sono potuti isolare allo stato solido per la decomponibilità loro. Ma si sa che la chimica fisica offre diversi metodi per accertare la esistenza, e, fino a un certo punto, la formula dei composti che si trovano in una soluzione senza se-

[1] Gazz. chim. ital., 1910, II, 49.

pararli direttamente, e nel caso speciale dei tartrati complessi un metodo di questo genere ci è fornito molto semplicemente dalla loro attività ottica. Sebbene sulle relazioni fra attività e costituzione regni ancora molta oscurità, è tuttavia fuori di dubbio che a una variazione nell'assetto o nella complessità della molecola di cui fa parte il composto organico attivo corrisponde una (più o meno grande) variazione nel potere rotatorio di quest'ultimo, talchè, se ci si pone in condizioni di escludere, o almeno ridurre al minimo le altre cause che influenzano l'attività ottica (alterazione del mezzo, variazione del grado di jonizzazione) le variazioni di essa costituiscono un indizio sicuro dei nuovi composti che vengono successivamente a formarsi col variare delle condizioni chimiche. Nel caso speciale poi, essa è già stata utilizzata da Rosenheim e Grossmann (per non citare che i moderni) per studi appunto sui complessi dell'acido molibdico e tunstico coi tartrico e malico la cui preparazione allo stato solido è pure assai difficile e quasi impossibile.

Detti studi ci hanno agevolato il lavoro, fornendoci un termine di paragone, e mostrandoci la direzione in cui potevano con più successo rivolgersi le nostre ricerche; avremo quindi occasione di citarli in seguito più di una volta.

Le nostre determinazioni sperimentali sono state eseguite con un mediocre polarimetro del Laurent a luce di sodio (il solo che, pel momento, fosse a disposizione di questo laboratorio) che dava i ventesimi di grado. La precisione non è grande, ma purtuttavia sufficiente pel caso attuale dove si trattava, più che di stabilire i valori assoluti del potere rotatorio di apprezzarne volta per volta le variazioni; e ciò tanto più, in quanto risulta dai già citati lavori che il potere rotatorio degli acidi tartrico e malico è straordinariamente esaltato dalla presenza dei triossidi del VI gruppo di Mendelejeff, onde anche con soluzioni diluite possono osservarsi rotazioni di qualche grado. Ad ogni modo questo limite di $+ 0^{\circ},05$ imposto anche nei casi più favorevoli alla precisione delle singole letture è da tenersi presente ogni qualvolta si facciano paragoni dei nostri risultati con altri.

La temperatura, che ha notevole influenza sulla rotazione dei tartrati complessi (Grossmann) fu determinata in ogni caso direttamente nel tubo polarimetrico e per lo più mantenuta costante durante una serie di determinazioni mediante una corrente di acqua

circolante intorno al tubo polarimetrico, che era per lo più di 200 mm., e solo raramente di 400, poichè colle nostre soluzioni più o meno intensamente colorate, il maggior valore della rotazione da leggere non valeva per lo più a compensare la luminosità diminuita.

Per quanto poi si riferisce alla preparazione delle soluzioni, ne saran dati i particolari caso per caso.

Per risolvere anzitutto la questione pregiudiziale, se cioè l'acido permolibdico MoO_3, H_2O_2 (formula con cui si vuole indicare solo il rapporto dei componenti) sia capace di formare anch' esso complessi cogli acidi attivi, si è esaminata l' azione dell' H_2O_2 sul potere rotatorio di un molibdotartrato del tipo più semplice $Me_2C_4H_4O_6, MoO_3$, tipo scoperto dal Gernez e ulteriormente studiato da Rosenheim e Itzig [1]. Questi hanno studiato il molibdotartrato di sodio e potassio, e noi abbiamo ora esaminato quello ammonico, la cui soluzione si ottenne mescolandone una titolata di acido tartrico ordinario puro (Merck, senza ceneri) con una di molibdato ammonico $(NH_4)_2MoO_4$ (precipitato dalla soluzione del molibdato ordinario in eccesso di ammoniaca mediante alcool) di cui si controllò il titolo dosandone il residuo fisso di MoO_3. Fu esaminata dapprima l'attività del composto originale a diverse diluizioni, che furono scelte uguali a quelle adoperate dal Rosenheim pel sale potassico, per potere direttamente paragonare i risultati, contenuti nella seg. tabella, dove, c sono i gr. di $C_4H_6O_6$ su 100 cc. di soluzione, α l'angolo letto, $[\alpha]_D$ il potere rotatorio ottenuto colla solita formula $\frac{100\,\alpha}{lc}$, e R i valori del Rosenheim.

TABELLA I.

l = 200 mm.; temp. = 14°.

c	α	[α]D	R
1,646	+ 17°,35	526°	550°.7
0,823	8°.40	510°	543°.9
0.412	3°.95	486°	512°,3
0.206	1°,75	425°	449°.5
0.103	0°.75	364°	388°.8

(1) Ber., *33*, 707-718.

La concordanza delle due serie può chiamarsi soddisfacente, tenendo conto della sensibilità del nostro polarimetro. e anche del fatto che divergenze simili alle sopra riportate si hanno fra il sale potassico e il sodico, pure esaminato dal Rosenheim; possiamo dunque dedurne che si aveva in ogni caso lo stesso anione attivo.

Alla soluzione di molibdotartrato ammonico fu aggiunta ora H_2O_2 nel rapporto $MoO_3 : 2H_2O_2$, e dopo avere diluito sino alla concentrazione 1.646 % v. rispetto a $C_4H_6O_6$ (la stessa usata nella prima misura della 1 tav.) si osservò al polarimetro a diversi intervalli di tempo, con questi risultati:

TABELLA II.

l = 200 mm.; t = 11°.

Tempo	α	$[\alpha]_D$
0	+ 6°,65	+ 203°
30′	6°,94	212°
60′	7°,10	216°
15°	7°.65	233°
48°	8°.85	270°

La variazione nel potere rotatorio che da 528°, nel liquido originale, è sceso a 203°, mostra evidentemente che ha avuto luogo una trasformazione nella soluzione, ciò che è pure confermato dal colore giallo che quest'ultima assume per aggiunta di H_2O_2, mentre il lento aumento col tempo del potere rotatorio, che per tal modo si va ravvicinando al valore iniziale, deve dipendere da una graduale decomposizione catalitica dell' H_2O_2. Infatti si osserva un continuo svolgersi di bollicine gassose dal liquido, e il contenuto in ossigeno attivo della soluzione, dopo 48 ore, determinato jodometricamente, risultò l'82 % del titolo iniziale. Ma anche per via puramente ottica si è potuto dimostrare che la scomparsa dell'H_2O_2 è accompagnata da un accrescimento del potere rotatorio, e, quel che più conta che il valore limite a cui si arriva in tal modo è praticamente identico a quello del molibdotartrato origi-

naie. Ciò si è provato aggiungendo al miscuglio di molibdosale + H_2O_2 una certa quantità di alcool amilico, che secondo il Brode [1] in presenza di MoO_3 viene ossidato abbastanza rapidamente, e diluendo poi il miscuglio sino alla solita concentrazione (1.646 °/₀ v. di ac. tartrico). La soluzione esaminata a diverse riprese fornì infatti questi risultati:

TABELLA III.

l = 200 mm.; t = 11°.

Tempo	α	$[\alpha]_D$
0	+ 6°.70	+ 204°
1°	8°,10	248°
4°	8°.95	273°
17°	17°,0	516°

A un saggio jodometrico la soluzione finale, interamente scolorata, non liberò quantità sensibile di I_2.

Dimostrata così la causa della variazione del potere rotatorio col tempo, resta ad accertare quale è l'azione dell'H_2O_2 sui molibdotartrato ammonico. Non può infatti accettarsi senz'altro la ipotesi più ovvia (e che, come vedremo, risulta poi la sola ammissibile) di una addizione con formazione di un anione ozomolibdotatrico, dotato di minore attività del primitivo, e ciò pel fatto che i risultati ottenuti potrebbero ugualmente bene interpretarsi mediante una parziale scissione in ozomolibdato e tartrato acido di ammonio, la cui attività è di gran lunga minore a quella del sale complesso. Ma questa eventualità è stata esclusa dalle misure eseguite su una soluzione ugualmente concentrata rispetto all'acido tartrico (e cioè, al solito, 1,646 °/₀ v.) ma contenente maggiore quantità di H_2O_2 (e cioè nel rapporto $MoO_3 : 3H_2O_2$).

In queste condizioni, se la variazione fosse dovuta a una parziale scissione dell'anione molibdotartrico questa dovrebbe essere ancora più spinta, per l'accresciuta massa attiva del H_2O_2, mentre

[1] Zeit, phys. Chem., 37, 299.

se si trattasse di una addizione di questa all'anione $MoO_3C_4H_4O_6$, un eccesso di H_2O_2, dovrebbe avere una influenza piccola, o magari anche nulla a seconda della stabilità del prodotto di addizione. Sperimentalmente, operando con tubo da 200 mm. e a $t = 11^\circ$ si osservò un angolo di $\alpha = 6^\circ.65$, da cui si deduce $[\alpha] = 203^\circ$. Il valore è praticamente identico a quello osservato con quantità minore di H_2O_2, e con questo viene dimostrato:

I. che alla diluizione considerata non ha luogo scissione di ozomolibdotartrato:

II. che in questo ultimo complesso il gruppo perossidico non è apprezzabilmente idrolizzato, almeno dentro i limiti di sensibilità del polarimetro adoperato.

Fino ad ora ci siamo volutamente astenuti dal precisare la formula di questo ozomolibdotartrato. non decidendo se in esso ad ogni MoO_3 sono unite una o due molecole di H_2O_2. L'analogia con altri persali preparati da Mazzucchelli e Zangrilli [1] e anche la lentezza con cui, nei primi tempi, varia la rotazione nella esperienza con alcool amilico, rendono più verosimile la ipotesi di un anione monoozomolibdotartrico, $(MoO_3, H_2O_2)C_4H_4O_6$. ma giudichiamo preferibile rimandarne la dimostrazione sperimentalmente, a quando, fra non molto, il laboratorio potrà disporre di un polarimetro più esatto. Pel momento si è voluto esaminare l'effetto della diluizione sull'attività del persale, e si è fatta la seguente serie di determinazioni, partendo dalla soluzione ultima citata, dove i componenti erano nel rapporto $MoO_3 : 3H_2O_2$. Come al solito, *c* è la percentuale in volume dell'acido tartrico.

TABELLA IV.

$l = 200$ mm.; $t = 11^\circ$.

c	α	$[\alpha]_D$
1.646	+ 6°.65	+ 203°
0.823	2°,95	180°
0.412	1°.25	152°
0,206	0°.50	120° circa
0,103	0°.15	70° »

[1] Gazz. chim. ital., 1910, II, 49.

I risultati mostrano che il potere rotatorio va diminuendo notevolmente colla diluizione [1]: a una variazione altrettanto spinta nella jonizzazione non può pensarsi, trattandosi di un sale ammonico di tipo assai semplice, e noi riteniamo piuttosto che si tratti di una dissociazione dell'anione nei due joni semplici, ozomolibdico e tartrico. Osservazioni analoghe sono state fatte dal Rosenheim, pei molibdotartrati ordinari, e nel caso speciale degli ozomolibdotartrati noi possiamo appoggiare quella interpretazione mediante le osservazioni di Mazzucchelli e Zangrilli su un tipo di sali analogo, gli ozomolibdossalati, dove pure l'anione complesso esiste solo nelle soluzioni più concentrate. Nel caso attuale la idrolisi deve essere anche stata aiutata dall' eccesso di H_2O_2, che, essendosi operato con una certa rapidità, non aveva avuto il tempo di decomporsi durante le diluizioni, come confermarono anche saggi jodometrici.

Da queste misure risulta in complesso che si tratta di equilibri abbastanza complicati, che consentono di trarre indizi sicuri solo dalle misure su soluzioni più concentrate.

Oltre i molibdotartrati dove i due anioni costituenti sono presenti in quantità equivalenti, ne esistono altri dove per una molecola di ac. tartarico si hanno due, tre etc. gruppi MoO_3. Essi sono stati studiati da Gernez, Quinet, e soprattutto Rosenheim e allievi; e anche essi noi abbiamo voluto esaminare riguardo alla capacità di addizionare H_2O_2 dando ozosali complessi. Si è peraltro ritenuto conveniente discostarsi dalla tecnica per lo più seguita in simili casi, e consistente nell'aggiungere quantità diverse di acido tartrico alle soluzioni di un molibdato alcalino più o meno acido; e ciò pel fatto che operando in quel modo, variano continuamente le condizioni di acidità del liquido, e quindi di jonizzazione dei composti attivi (essendo quella degli acidi liberi sicuramente inferiore ai loro sali alcalini): poichè d'altra parte la rotazione della molecola indissociata è sempre più o meno diversa da quella dell'anione libero si comprende come detta procedura, aumentando le cause di variabilità del potere rotatorio, rende più ambigua e difficile la interpretazione dei risultati sperimentali. Si è perciò data la preferenza ad un altro procedimento (che è stato, del resto

[1] Le polarizzazioni nelle soluzioni più diluite hanno più che altro valore qualitativo, per le ragioni già accennate.

usato in qualche caso del Rosenheim) consistente nel mescolare in proporzioni diverse soluzioni di acido tartrico e di acido molibdico libero. In tal modo la variazione del potere rotatorio per la diversa jonizzazione è determinata solo dalla diversa *energia* degli acidi complessi che vengono a formarsi, i quali per lo più non differiscono molto fra loro a questo riguardo. Specialmente se si opera in soluzione diluita, dove la jonizzazione degli acidi è già abbastanza spinta, le condizioni dell'equilibrio, senza essere semplificate al punto da consentire calcoli quantitativi, giustificano però l'applicazione del criterio qualitativo accennato in principio, che cioè la variazione del potere rotatorio a seconda che è grande o piccola, è indizio della formazione di un nuovo prodotto di addizione o rispettivamente della sussistenza di quello iniziale. Nel nostro caso, l'uso di soluzioni diluite era reso necessario addirittura dalla piccola solubilità dell'acido molibdico, e per rendere meglio paragonabili i vari risultati si sono preparate le soluzioni in modo che la concentrazione dell'acido tartrico fosse sempre la stessa, e precisamente 0,408 % v., valore minimo determinato dalle condizioni di preparazione delle soluzioni più ricche in acido molibdico. Del resto, anche con soluzioni così diluite si aveva una precisione di letture sperimentali sufficiente per lo scopo nostro. L'acido tartrico era il prodotto di Merck, e la soluzione di acido molibdico si era ottenuta sciogliendo rapidamente in acqua bollente l'acido giallo, MoO_3, $2H_2O$, preparato col metodo di Rosenheim [1] e raffreddando subito dopo. In tal modo si ha una soluzione soprasatura, ma stabile. di titolo diverso da caso a caso [2]: nel caso attuale non superò mai 1,5 % v. di MoO_3, che fu determinato tirando a secco e calcinando moderatamente. Ecco i risultati:

(1) Z. anorg. Ch., *50*, 320

(2) Z. anorg. Ch., *24*, 431.

TABELLA V.

$l = 200$ mm.; $t = 12^\circ$.

Composizione	α	$[\alpha]_D$
$C_4H_6O_6$: MoO_3: H_2O_2	$+1^\circ.50$	$+183^\circ$
» :$2MoO_3$:$2H_2O_2$	$2^\circ.80$	343°
» :$3MoO_3$:$3H_2O_2$	$3^\circ,14$	385°
» :$4MoO_3$:$4H_2O_2$	$3^\circ,50$	429°
» :$5MoO_3$:$5H_2O_2$	$3^\circ.46$	425°
» :$6MoO_3$:$6H_2O_2$	$3^\circ,48$	427°

Come si vede, il potere rotatorio $[\alpha]_D$ (che è riferito, al solito, alla molecola $C_4H_6O_6$) va crescendo per aggiunta di acido permolibdico sino al rapporto $C_4H_6O_6 : 4(MoO_3, H_2O_2)$ oltre il quale non varia più, e questo ci autorizza ad ammettere che i due acidi si addizionano sino a dare un complesso di tale composizione. Per tale conclusione, peraltro, una sola serie di esperienze non costituisce appoggio sufficiente, in quanto che l'influenza delle molecole di acido permolibdico successivamente aggiunte potrebbe consistere, invece che nell'addizionarsi all'acido tartrico per formare complessi sempre più pesanti, anche nel rimandare sempre più la idrolisi di uno stesso acido, meno complesso, e in parte idrolizzato, per es. $C_4H_6O_6 : 3(MoO_3, H_2O_2)$. I risultati potrebbero essere praticamente uguali nelle due ipotesi, tenuto conto della mediocre esattezza del polarimetro, e, anche delle incertezze dovute alla diversa ionizzazione, e possibili trasformazioni secondarie. Per risolvere il quesito, si è perciò ripetuta la serie dei saggi in soluzione diluita al doppio (e cioè 0,204 % di $C_4H_6O_6$): se si tratta di un fenomeno di equilibrio, la posizione del limite deve trovarsi spostata nel senso dei miscugli più ricchi in acido permolibdico, mentre se si è formato realmente un ac. $C_4H_6O_6$:$4(MoO_3,H_2O_2)$ dotato di sufficiente stabilità, l'andamento dei numeri deve rimanere lo stesso.

Ecco i risultati:

TABELLA VI (1).

l = 200 mm.; t = 12°,5.

Composizione	α	$[\alpha]_D$
$C_4H_6O_6$: MoO_3:$2H_2O_2$	+ 0°.48	+ 119°
» :$2MoO_3$:$3H_2O_2$	0°,85	210°
» :$3MoO_3$:$4H_2O_2$	1°.50	372°
» :$4MoO_3$:$5H_2O_2$	1°,52	377°
» :$5MoO_3$:$6H_2O_2$	1°,55	384°
» :$6MoO_2$:$7H_2O_2$	1°.55	384°

I numeri mostrano che il valore limite non si è affatto spostato a favore delle soluzioni più ricche in acido permolibdico, ma parrebbe anzi già quasi raggiunto pel rapporto 1 : 3. Pur non dando molta importanza a questo fatto, che può stare in relazione colla diversa ionizzazione, risulta in ogni caso confermata la esistenza della forma limite di combinazione 1 : 4.

Purtuttavia noi non vogliamo ancora dare questo risultato come assolutamente definitivo, e ciò a causa delle seguenti considerazioni. Dalle misure di Rosenheim e Itzig risulta che il potere rotatorio dei vari acidi molibdotartrici è sempre inferiore a quello dei corrispondenti sali alcalini, e lo stesso è il caso, secondo le misure nostre, per l'acido monoozomolibdotartrico $C_4H_6O_6,MoO_4$.

Dal punto di vista della dissociazione elettrolitica la cosa si interpreta assai facilmente come dovuta a una maggiore attività dell'anione di fronte alla molecola neutra, poichè i sali alcalini sono indubbiamente più ionizzati degli acidi liberi. Ammettendo che la regola valga pure per gli acidi poliozomolibdotartrici (contenenti più di un MoO_4 per un $C_4H_6O_6$) noi dovremmo attenderci che il loro potere rotatorio fosse più elevato a diluizione maggiore, per l'aumentata ionizzazione; invece un confronto delle tabelle

(1) Fu aggiunto un leggero eccesso di H_2O_2, per impedire la idrolisi dell'acido permolibdico.

V e VI mostra che avviene l'opposto. Ciò getta un certo dubbio sulle conclusioni, che potrà essere risolto da misure sul potere rotatorio dei vari sali alcalini, quali ci proponiamo di eseguire in seguito.

Ad ogni modo, tornando ai risultati fin qui ottenuti, è da ricordare che determinazioni simili sono già state fatte dal Rosenheim per l'acido molibdico giallo, in concentrazioni poco diverse dalle nostre. Ricalcolandone i risultati [1] in una forma simile a quella usata sopra. si ha la seguente tabella:

Composizione	$[\alpha]_D$
$C_4H_6O_6$: 1,288 MoO_3	+ 336°
» : 2,57 MoO_3	463°
» : 2,96 MoO_3	498°
» : 3,87 MoO_3	497°
» : 4,38 MoO_3	496°

In questo caso il valore limite del potere rotatorio è già raggiunto pel rapporto 1 : 3, che rappresenta perciò l'acido più complesso. E si vede pure come i poteri rotatori sono in ogni caso superiori a quelli da noi osservati nei miscugli corrispondenti coll'aoido permolibdioo. Ciò è d'accordo con quanto si è sopra veduto pel molibdotartrato ammonico; ma per raccogliere altro materiale sperimentale su questo argomento abbiamo voluto anche vedere come varia il potere rotatorio di miscugli, contenenti più equivalenti di MoO_3 per uno di $C_4H_6O_6$, per aggiunta di quantità insufficiente di H_2O_2, riempiendo, cioè, la lacuna fra i risultati del Rosenheim ottenuti col *solo acido molibdico*, e i nostri precedenti otteuuti col *solo acido ozomolibdico*. Ecco i risultati, la concentrazione dell'acido tartarico essendo. al solito. 0,408 %.

(1) Ber., *33*, 718.

TABELLA VII.

$l = 200$ mm.: $t = 12°$.

Composizione	α	[α]D
$C_4H_6O_6:3MoO_3$	+3°.73	457°
» $:3MoO_3: H_2O_2$	3°.80	465°
» $:3MoO_3:2H_2O_2$	4°,07	498°
» $:3MoO_3:3H_2O_2$	3°,14	385°
$C_4H_6O_6:2MoO_3$	—	401° (1)
» $:2MoO_3: H_2O_2$	3°,90	477°
» $:2MoO_3: H_2O_2$	2°,80	343°

I numeri mostrano che il potere rotatorio non va calando regolarmente coll'aggiunta di H_2O_2 ai molibdoacidi complessi, ma passa attraverso un valore maximum. Ciò rende verosimile che nell'intervallo si formino degli ozoacidi, nei quali solo parte del MoO_3 sarebbe allo stato di perossido; peraltro occorreranno altre ricerche per stabilirlo con certezza.

Si è poi voluto esaminare allo stesso modo il comportamento di quell'isomero dell'acido molibdico, di cui si deve la scoperta al Rosenheim. Questo autore ha trovato (2) che l'acido molibdico bianco, monoidrato, MoO_3, H_2O, si mostra anche in soluzione diversa dal molibdico giallo, biidrato, di cui fra l'altro è meno ionizzato, e che quest'acido isomero (che possiamo chiamare α, col simbolo scelto per la sua forma solida meglio cristallizzata (3) e che è poco e lentamente solubile in acqua, al cui contatto va in sospensione colloide, può facilmente ottenersi in soluzione molto

(1) Numero calcolato per interpolazione dai risultati del Rosenheim.
(2) Z. anorg. Ch., *37*, 319.
(3) Rosenheim, Z. anorg. Ch., *37*, 317.

più concentrata, soprasatura sì, ma pure stabile per molti giorni, trattando con acqua il molibdato di metile $MoO_4(CH_3)_2$ che in tali condizioni pare subire una idrolisi completa.

Abbiamo preparato il molibdato di metile coll'elegante metodo di Rosenheim, cioè bollendo l'acido biidrato con alcool metilico assoluto, e colla sua soluzione (che si mantiene bene se al riparo della luce, la quale vi determina una riduzione del MoO_3) si sono preparati miscugli in varie proporzioni con acido tartrico e H_2O_2, dopo averne determinato il titolo in MoO_3 tirando a secco. Ecco i risultati delle loro misure polarimetriche, notando che $[\alpha]_D$, come al solito, è riferito all'acido tartrico, la cui concentrazione, era, anche in questo caso, 0,408 %.

TABELLA VIII.

l = 200 mm.

Composizione	t	α	$[\alpha]_D$
$C_4H_6O_6$: MoO_3: H_2O_2	22°	+ 1°,13	+ 138°
id.	17°	1°.34	164°
» :$2MoO_3$:$2H_2O_2$	17°	1°,82	223°
» :$3MoO_3$:$3H_2O_2$	15°	2°.58	316°
» :$4MoO_3$:$4H_2O_2$	22°	2°.85	349°
id.	15°	3°,06	375°
» :$5MoO_3$:$5H_2O_2$	25°	3°.28	402°
id.	15°	3°.46	424°
» :$6MoO_3$:$6H_2O_2$	15°	3°,43	420°

I risultati ottenuti ci mostrano anzitutto che il potere rotatorio varia notevolmente colla temperatura; una constatazione simile era già stata fatta da H. Grossmann pei molibdotartrati [1]. Si vede inoltre che il potere rotatorio aumenta colla quantità di acido α-molibdico, sino a raggiungere un limite, oltre cui non varia più.

[1] Ber., *38*, 3874-3891.

Il risultato è analogo a quello ottenuto nel caso dell'acido molibdico giallo, e quindi occorre ammettere, anche in questo caso, che formino acidi ozomolibdotartrici complessi. Peraltro sono diversi i valori dei poteri rotatori (anche se, con una extrapolazione lineare si riconducano a temperature uguali), per miscugli di uguale composizione, e diverso pure è il rapporto fra i componenti corrispondente alla rotazione massima, poichè nel caso del molibdico giallo fu trovato $C_4H_6O_6 : 4(MoO_3 , H_2O_2)$ mentre qui per l'acido α si ha $C_4H_6O_6 : 5(MoO_3 , H_2O_2)$. Questi risultati costituiscono una elegante conferma della isomeria fra i due acidi, constatata per la prima volta dal Rosenheim. e ci mostrano per di più che essa si mantiene anche nei loro derivati, risultato di cui non è necessario mettere in rilievo la grande importanza sperimentale e teorica.

Anche in questo caso poi si è voluto ripetere la stessa serie di determinazioni in soluzione più diluita, per accertare che quelle variazioni del potere rotatorio sono dovute alla formazione di composti definiti, abbastanza stabili, e non a fenomeni di equilibrio. Perciò si eseguirono le seguenti polarizzazioni di miscugli, dove l'ac. tartarico aveva in ogni caso la concentrazione di 0,204 %.

TABELLA IX ([2]).

$l = 200$ mm.; $t = 15^0$.

Composizione	α	$[\alpha]_D$
$C_4H_6O_6$: MoO_3: H_2O_2	$+ 0^0,80$	$+ 196^0$
» $2MoO_3$:$2H_2O_2$	$0^0.91$	223^0
» $3MoO_3$:$3H_2O_2$	$1^0,21$	296^0
» $4MoO_3$:$4H_2O_2$	$1^0,59$	390^6
» $5MoO_3$:$5H_2O_2$	$2^0,14$	524^6
» $6MoO_3$:$6H_2O_2$	$2^0.17$	530^0

I numeri mostrano che la posizione del limite è rimasta inal-

([1]) La quantità dell'H_2O_2 era leggermente superiore a quella segnata onde ostacolare la idrolisi dell'acido ozomolibdico.

terata, e per tal modo la esistenza di un composto $C_4H_6O_6.5(MoO_3H_2O_2)$ sembra posta fuori di dubbio.

Da quanto precede risulta ovvia la analogia di comportamento che, in questi suoi derivati, l'acido α-molibdico mostra coll'acido molibdico ordinario, e se, nel caso di quest'ultimo, la formazione di acidi polimolibdotartrici (e poliozomolibdotartrici) trova la sua naturale spiegazione nella polimerizzazione dell'acido libero, dimostrata dal Rosenheim [1], per l'acido α-molibdico, che dà pure derivati dello stesso tipo, siamo necessariamente indotti ad ammettere una polimerizzazione pure molto spinta, e ciò contro la opinione fino ad ora accettata [2].

Ma i risultati sin qui veduti mostrano inoltre, come si è già accennato, che la isomeria fra i due acidi si mantiene anche nei loro derivati ozotartrici, dove si manifesta col diverso valore del potere rotatorio: ciò può fornire quindi un nuovo metodo per riconoscere, mediante misure polarimetriche, se l'acido molibdico contenuto in qualunque sale acido o complesso appartiene al tipo α o all'ordinario, portandosi così un nuovo contributo all'antica e complicata questione degli acidi complessi del molibdeno. Studi in questa direzione sono già stati intrapresi nel nostro laboratorio, e saranno resi noti a suo tempo [3].

Si è fatta anche qualche determinazione relativa all'azione dell'H_2O_2 sui molibdomalati; ma, in vista delle complicate variazioni del potere rotatorio colla composizione che sono state messe in luce dagli studi di Itzig [4] e che rendono assai difficile la interpretazione dei risultati sperimentali, ci siamo limitati a esami-

[1] Z. anorg. Ch., *34*, 434.

[2] Confrontisi Mazzucchelli e Zangrilli, Gazz. chim. ital., 1910, II, 49.

[3] Lo studio sopra notato può fornire risultati semplici e attendibili solo nel caso che la diversità fra i poteri rotatori, che è accertata per gli acidi ozomolibdotartrici, si manifesti anche fra gli acidi molibdotartrici derivati dall'acido giallo e dall'α. Ciò risulta infatti da qualche misura che per la partenza di uno di noi (Borghi) non si è potuto continuare: così pel miscuglio $C_4H_6O_6 : MoO_3$ si è trovato $[\alpha]_D = 270°,6$ a 22° per l'acido α (per l'acido ordinario dai numeri di Rosenheim si dedurrebbe circa 307°) e per l'altro $C_4H_6O_6 : 4MoO_3$ si è avuto $[\alpha]_D = 474°$ a 22° (contro 500° circa per l'acido ordinario). Naturalmente, può darsi che pei complessi con altri acidi attivi si abbiano differenze maggiori, o anche minori: la esperienza fornirà dati in proposito.

[4] Ber., *34*, 2391-2401.

nare un sale del tipo più semplice, il molibdomalato sodico, $Na_2C_4H_4O_5, MoO_3$, ottenuto mescolando soluzioni di molibdato sodico e ac. malico. Ambedue erano prodotti di Merck; il titolo del molibdato sodico, oltre che dal peso del prodotto iniziale $Na_2MoO_4 + 2H_2O$, fu controllato tirando a secco un volume noto della soluzione: il titolo della soluzione di acido malico, che era leggermente umido quando fu pesato [1], fu determinato acidimetricamente alla fenolftaleina, e controllato con determinazione del potere rotatorio della soluzione. La soluzione, che acidimetricamente era al 14,88 %, e aveva la densità 1,053 per cui era al 15,67 %, polarizzava a 20, nel tubo da 200 mm.. — 0°,50, da cui si deduce $[\alpha]_D = -1°,68$, mentre secondo la formula di Schneider [2] si calcolerebbe — 1°,66.

Per controllo, si determinò poi il potere rotatorio del molibdomalato sodico, polarizzandone una soluzione che era al 4,52 % rispetto al $C_4H_6O_5$. Ecco i risultati, dove $[\alpha]_D$ è riferito all'acido malico, e $l = 200$ mm.

TABELLA X.

Temperatura	α	$[\alpha]_D$
13°	+ 12°,68	+ 140°,4
20°	12°,10	+ 134°,0

Dai numeri deduciamo per la temperatura 17°, un valore $[\alpha]_D = + 136°,4$ in buon accordo con Itzig (l. c.), che a quella temperatura trovò 136°.

Dopo ciò si procedette a esaminare la rotazione di miscugli contenenti quantità variabili di H_2O_2, essendo in ogni caso la concentrazione rispetto al $C_4H_6O_5$ di 1,506 % v., e $l = 200$ mm.

Usando quantità equivalenti di acqua ossigenata ($MoO_3 : H_2O_2$) si ebbe questo risultato.

[1] Nell'essiccazione dell'acido malico possono formarsi anidridi assai stabili, che ne fanno variare non indifferentemente il potere rotatorio. Vedasi Walden, Ber., 32, 2849.

[2] Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 2te Aufl., 477.

TABELLA XI.

t = 13°.

Tempo	α	$[\alpha]_D$
Appena preparato .	— 0°,82	— 27°
Dopo 40'	— 0°,60	— 20°
Dopo 4°	+ 4°,55	+ 151°

Contemporaneamente a questa variazione del potere rotatorio si osserva che la soluzione, che per aggiunta di H_2O_2 aveva assunto una tinta giallo citrina, si va gradualmente scolorando con sviluppo di bollicine gassose. Evidentemente si tratta di scomposizione dell'ozocomposto, che ci fu confermata da saggi iodometrici. e che sembra aver luogo senza demolizione dell'acido malico, poichè la rotazione finale corrisponde all'incirca a quella del molibdomalato originale. Furon perciò eseguite misure con un eccesso di H_2O_2, al doppio scopo di compensarne la scomparsa durante la misura. e di vedere, se, analogamente a quanto si è visto nel caso del molibdotartrato, si giunge abbastanza presto a un valore limite. Le letture furono eseguite appena preparate le soluzioni, e quando la decomposizione (riconoscibile allo sviluppo di gas) non era ancora sensibilmente progredita. Concentrazione dell'acido malico era al solito 1,506 °/₀.

TABELLA XII.

l = 200 mm. : t = 13°.

Composizione	α	$[\alpha]_D$
1 Molibdomalato : 1,5 H_2O_2	— 4°,08	— 136°
» : 2 H_2O_2	— 4°.22	— 140°
» : 2,5 H_2O_2	— 4°,25	— 141°

Le soluzioni furono conservate, e dopo che ne fu scomparsa interamente la colorazione e cessato lo sviluppo di gas. furono nuovamente polarizzate, ottenendo rispettivamente i valori + 4°,52 ;

$+ 4^{\circ},55$; $+ 4^{\circ},58$ che possono considerarsi praticamente identici e da cui si deduce in media $[\alpha]_D = + 151^{\circ}$.

Da questi numeri possono trarsi varie conclusioni; anzitutto l'essersi raggiunto un valore non ulteriormente variabile e abbastanza elevato in valore assoluto mostra che l'azione dell' H_2O_2, non consiste in una scissione più o meno spinta in ozomolibdato e malato, ma nella formazione di un complesso unico $Na_2C_4H_4O_5,MoO_4$ che ha un potere rotatorio di segno inverso, ma quasi uguale come valore assoluto, al sale originale. Inoltre si vede che la decomposizione dell' H_2O_2 deve aver luogo quasi esclusivamente secondo lo schema $2H_2O + O_2$, senza ossidazioni secondarie a spese del residuo malico, altrimenti non sarebbe comprensibile il fatto che l'attività della soluzione finale è sempre la stessa (e quasi identica alla iniziale) indipendentemente dall'eccesso di H_2O_2.

Infine si è fatta anche qualche determinazione relativa ai sali complessi del tunsteno: per ora ci siamo limitati a esaminare il tungstotartrato sodico $Na_2C_4H_4O_6 . WO_3$, ottenuto dalla mescolanza di soluzioni titolate di ac. tartrico e Na_2WO_4 (prodotto di Merck, di cui si controllò il titolo tirandone a secco un volume noto). Anzitutto si determinò il potere rotatorio del sale complesso, che fu già misurato altre volte dal Rosenheim, per paragonare i risultati. Ecco i numeri ottenuti, dove la concentrazione, al solito, è riferita alla percentuale di acido tartrico in volume.

TABELLA XIII.

l = 200° ; t = 11°,5.

c	α	$[\alpha]_D$	R.
1,646	$+ 9^{\circ},35$	285°	274°
0,823	4°.60	281°	273°
0.412	2°.15	262°	259°
0,206	1°,05	256°	255°
0,103	0°,40	195°	186°

I risultati concordano sufficientemente con quelli del Rosenheim [1] che sono riportati nell'ultima colonna (sotto R.) soprattutto tenendo conto della differenza di temperature (il Rosenheim operò a 17°).

Dopo ciò si è passato all'esame del persale, operando nelle stesse condizioni di diluizione di prima, ma con H_2O_2 nel rapporto $WO_3 : 1.5\ H_2O_2$; qui come nel caso precedente le successive soluzioni furono preparate diluendo secondo le potenze del 2 la soluzione più concentrata. Ecco i numeri avuti.

TABELLA XIV.

$l = 200$ mm. ; $t = 11°,5$.

c	α	$[\alpha]_D$
1,646	+ 7°.30	+ 222°
0.823	3°.52	214°
0,412	1°,65	200°
0,206	0°,75	183°

In una seconda serie si usò maggiore quantità di H_2O_2 (rapporto $WoO_3 : 2H_2O_2$), per vedere al solito, se si raggiungeva un valore limite; tale constatazione era qui particolarmente necessaria, poichè dagli studi del Pissarjewsky [2] si sa che l'acido pertunstico soggiace facilmente alla idrolisi, e secondo ogni probabilità lo stesso deve essere il caso per l'anione ozotunstotartrico. Si ebbero così questi numeri.

(1) Ber., *33*, 709.
(2) Z. ph. Ch, *43*, 166.

TABELLA XV.

l = 200 mm.; t = 11°,5.

c	α	[α]D
1,646	+ 6°,65	+ 203°
0,823	3°.25	198°
0,412	1°,56	190°
0.206	0°.68	166°

I numeri si scostano ancora più da quelli corrispondenti al sale normale, ma di poco, onde siamo autorizzati ad ammettere anche qui la esistenza di un limite, raggiungibile già con mediocre eccesso di H_2O_2. e corrispondente perciò alla formazione effettiva dell'anione complesso ozotunstotartrico che ci aspettavamo. Questo peraltro sembra essere parzialmente idrolizzato in H_2O_2 e tunstotartrato. come del resto era da attendersi, secondo quanto si è visto sopra. Una scissione in tartrato e ozotunstato, sebbene verosimilmente possa aver luogo per un piccolo ammontare, non è riconoscibile nei limiti delle esperienze fatte.

Per quanto concerne la formula dell'ozosale. conviene ammettere anche qui. come nel caso del molibdotartrato. che il WO_3 e il H_2O_2 si addizionano molecola a molecola (dando così origine all'anione $C_4\bar{H}_4\bar{O}_6 . WO_4$): e ciò sia per analogia con quanto risulta dagli studi di Mazzucchelli e Inghilleri sui pertunstossalati [1] sia anche pel fatto che la rotazione definitiva è già quasi raggiunta pel rapporto $WO_3 : 1{,}5\, H_2O_2$ (quando cioè il WO_3 non si può esser del tutto trasformato nel peracido più ossigenato WO_5) mentre la piccola differenza si spiega agevolmente colla idrolizzabilità, già notata. degli acidi pertunstici.

Notiamo infine che, a differenza dei molibdotartrati e malati, nel caso attuale degli ozotunstotartrati il potere rotatorio non varia sensibilmente anche dopo un giorno o due, e anche il titolo ossidimetrico della soluzione si mantiene quasi costante: vale a

[1] Rend. Acc. Lincei. 1908.

dire che la decomposizione dell'H_2O_2 è qui assai più lenta. Ciò concorda con quanto è stato osservato altre volte dal Brode [1] sulla diversa attività catalitica del MoO_3 e del WO_3.

Sulla misura della viscosità dei liquidi e dei lubrificanti [2].

Nota di O. SCARPA.

(Giunta il 20 febbraio 1910).

Una nuova forma di viscosimetro a efflusso.

La importanza che ha oggidì acquistata la misura della viscosità dei liquidi, e la considerazione degli errori che comporta la usuale applicazione del metodo dell'efflusso (metodo di Poiseuille), che è il più adoperato, e che conduce indubitatamente ai migliori risultati [3], mi ha indotto a costruire uno strumento che pure essendo di uso facile e comodo, essendo poco ingombrante e poco fragile, permetta di ottenere con rigore la misura della viscosità; e non richieda tutti quei termini correttivi che sono necessari negli altri apparecchi e che (anche in causa della complicazione che essi portano nei calcoli) sono trascurati dalla maggior parte degli sperimentatori [4].

[1] L. c.

[2] Da una memoria pubblicata negli Atti del R Istituto di Incoraggiamento di Napoli, *Serie VI*, Vol. VII, maggio 1909

[3] Nella memoria originale è esposta una più ampia critica del metodo di Poiseuille e degli altri metodi adottati per la misura delle viscosità.

[4] Il vantaggio di questo viscosimetro su quelli di Ostwald (che attualmente sono i più usati nei laboratori scientifici) è perciò evidente. In questi si calcola infatti la viscosità non solo in base al tempo di efflusso di un noto volume del liquido attraversante un capillare, ma pure in funzione della densità del liquido e del suo dislivello medio, durante l'efflusso, nel viscosimetro; quantità che variano con la temperatura e che per esser note obbligano a misure lunghe e noiose.

E inoltre (come dimostrerò in seguito) essi comportano una causa di errore dovuta ai fenomeni capillari ai menischi, la cui azione può in alcuni tipi divenire assai notevole.

Ma sui viscosimetri usati per le applicazioni industriali il suo vantaggio è ancora maggiore. E' facile infatti di dimostrare tanto sperimentalmente, che in base alla teoria, che essi (ad eccezione di quello del prof. Pagliani che oggidì è poco usato anche perchè troppo ingombrante e troppo fragile) non per-

1. Per realizzare il metodo di Poiseuille furono ideati due tipi di viscosimetri: quelli nei quali l'efflusso del liquido avviene sotto l'azione di una differenza di pressione applicata dall'esterno, e quelli nei quali l'efflusso è sollecitato solamente dal peso del liquido in esame.

Ai primi (per citare i principali) appartiene oltre al viscosimetro di Poiseuille, quello di Primbram e Handl ([1]), di Thorpe e Rodgers ([2]), di d'Arcy ([3]), di Battelli ([4]), di Pagliani ([5]), di Pacher ([6]), e un tipo usato da me stesso ([7]).

Ai secondi quello di Ostwald ([8]), di Barus ([9]), di Engler ([10]) ecc. Il viscosimetro che descriverò in seguito partecipa contemporaneamente dei due tipi succennati.

La principale causa di errore comune ai due tipi dipende dall'aver gli sperimentatori usato talvolta (con lo scopo di abbreviare la durata delle misure) tubi troppo corti e di calibro troppo grande. Può allora avvenire che il liquido non fluisca secondo il regime di Poiseuille, e in tal caso non si possono eseguire misure assolute della viscosità, poichè nel secondo regime di efflusso ([11]) non esiste nessuna relazione definita fra la viscosità del liquido, la pressione causante l'efflusso, e la portata; e nel terzo regime (regime idraulico) una tal funzione in realtà non è ancora nota.

---

mettono affatto nè misure assolute nè misure relative del vero coefficiente di viscosità; mentre ai meccanici interessa appunto di conoscere quale è il valore (assoluto o relativo) di un tal coefficiente.

Ed è appunto con una serie di dati sperimentali comparativi dimostranti tale asserto, che termina il mio lavoro.

(1) Sitzungsberichte Wien, anni 1878 e 1879.

(2) Phyl. Trans., 185, a. 1894.

(3) Phyl. Mag. XXVIII.

(4) Atti Acc. Torino 1885.

(5) Atti Acc. Torino, 1887.

(6) Atti Istituto Veneto 1898.

(7) Nuovo Cimento, V e VI, 1903, ; Bottazzi. Lezioni di Chimica-Fisica Fisiologica, Milano 1906.

(8) Z, Phys, Chem. I. 1887, Lehrbuch der All. Chem. Leipzig 1891.

(9) Phyl. Mag. XIXXX.

(10) Guareschi, Nuova Enciclopedia dl Chimica, Vol. VIII — Molinari, Trattato di Chimica Tecnologica, Milano 1908, Vol. II.

(11) Per la discussione relativa ai tre regimi che si succedono nel moto dei liquidi nei tubi vedi la memoria originale.

E non si possono nemmeno eseguire misure relative poichè, per le ragioni anzidette, non si può in tali regimi ammettere la semplice proporzionalità fra la viscosità e le portate. Oltre di che potrebbe anche avvenire, in tal caso, che in causa delle differenze fra le velocità di efflusso dei due liquidi che si comparano, mentre uno (il più viscoso) fluisce secondo le leggi del primo regime l'altro fluisca con il secondo o anche il terzo regime [1].

Una tal causa di errore è comune a parecchi viscosimetri e in special modo a molti di quelli che furono adottati nei laboratori scientifici e industriali per la misura della viscosità dei lubrificanti ; misura che, essendo il coefficiente di viscosità del lubrificante una delle quantità che più interessano le perdite per attrito delle macchine industriali, ha grandissimo interesse nella pratica.

E per dar subito un'idea degli errori a cui possono condurre questi ultimi viscosimetri riporto alcuni risultati comparativi che ho ottenuto con un viscosimetro di Engler e con uno a tubo capillare, nel quale l'efflusso avviene seguendo esattamente le leggi di Poiseuille.

In queste esperienze io ho usato come liquido effluente dell'acqua distillata operando a differenti temperature e ho ottenuto :

Temperatura	Tempo di efflusso di 200 cmc. (viscosimetro Engler)	Coefficiente di attrito (viscosimetro Poiseuille)
14°	52 s.	0,0118
50°	47 »	0,0055
77°	46 »	0.0037
81°	45 »	0,0035

e quindi si deducono i valori:

Viscosità dell'acqua a 50° riferita a quella dell'acqua a 14° . .	0,91 col viscosimetro di Engler	0,46 » » di Poiseuille
Viscosità dell'acqua a 77° riferita a quella dell'acqua a 14° . . .	0,88 col viscosimetro di Engler	0,31 » » di Poiseuille
Viscosità dell'acqua a 81° riferita a quella dell'acqua a 14° . .	0,86 col viscosimetro di Engler	0,29 » » di Poiseuille

[1] Ciò avvenne appunto nelle esperienze di Hagen, e avviene pure quando si confrontano col viscosimetro di Engler le viscosità dell'acqua e quelle di oli lubrificanti piuttosto viscosi. Vedi a tal proposito le esperienze riportate alla fine di questo lavoro.

Il viscosimetro di Engler dà perciò in tal caso, anche per misure relative, errori maggiori al cento per cento, appena esistono delle differenze non molto piccole fra le viscosità dei liquidi che si comparano.

Per far però risaltare maggiormente quali siano gli errori a cui possono condurre tali viscosimetri anche nella pratica industriale, alla fine di questo lavoro riporterò alcune misure comparative eseguite con i principali tipi di oli lubrificanti.

L'uso dei viscosimetri di Poiseuille porta però con sè, anche quando l'efflusso avviene secondo il primo regime, e si tien pur conto del termine di Hagenbach ([1]) alcune cause di errore:

([1]) L'equazione di Stokes;

$$\eta = \frac{\pi P D^4 T}{128 V L}$$

che permette di calcolare il coefficiente di attrito η in funzione della pressione P sollecitante l'efflusso del liquido, del diametro D del capillare, della sua lunghezza L, e del volume V di liquido che effluisce nel tempo T nou è rigorosamente applicabile, poichè nella pratica si misura effettivamente con il manometro non P, ma solamente quella differenza di pressione che esiste fra le superfici libere del liquido nel vaso da cui esso effluisce nel tubo, e in quello nel quale affluisce; pressione che non è certamente eguale a quella esistente fra le estremità del capillare per tre ragioni.

α. Per la prima poichè, durante l'efflusso, esiste fra le due superfici libere del liquido nei serbatoi estremi, una differenza di livello (positiva o negativa), e quindi una pressione che noi, tenendo pur conto delle azioni della capillarità, dobbiamo sommare algebricamente a quella che indica il manometro. Della correzione relativa a questo fatto parlerò diffusamente in seguito.

β. Per la seconda poichè una parte della caduta di pressione pur così corretta è impiegata non già a fornire l'energia necessaria per far scorrere il liquido nel capillare (cioè a vincere quelle forze di attrito di cui noi soltanto teniamo conto) ma a conferire al liquido esistente nel serbatoio di afflusso la forza viva che esso possiede all'orificio d'ingresso nel tubo.

γ. E finalmente per la terza, poichè un'altra parte della pressione va impiegata a vincere tutte le resistenze di attrito che si sviluppano nei serbatoi, dove il liquido affluisce dopo aver attraversato il capillare, fra i filetti liquidi in movimento.

Per tubi capillari nei quali la dissipazione di energia per le resistenze di attrito è notevole, si può però trascurare la correzione della perdita di pressione causata dall'attrito fra i filetti liquidi in movimento nel serbatoio di afflusso, ma non è sempre trascurabile la parte spesa per conferire al liquido la forza viva iniziale.

Hagenbach (Pogg. Ann. CIX 1860) e più tardi Franz Neumann e Couette

Iª. Anzitutto nei viscosimetri del primo tipo è necessaria una correzione (che dagli sperimentatori fu quasi sempre omessa) della pressione che sollecita l'efflusso e che è misurata dal manometro. Esiste infatti in causa del dislivello fra le superfici libere dei liquido nel viscosimetro, una pressione che si deve sommare (algebricamente) alla prima, e che, come è facile vedere, ben di rado è trascurabile anche quando dall'esterno si applicano pressioni considerevoli. Inoltre la sua influenza è spesso pur sensibile nelle misure relative, poichè essa è proporzionale alle densità dei liquidi in esame, e dipende dal volume del liquido esistente nel viscosimetro.

IIª. Nel viscosimetri del secondo tipo, e cioè in quelli in cui la pressione causante l'efflusso è data dal peso dello stesso liquido in esame, avviene sempre, tanto se si vogliono eseguire misure assolute, quanto se si vogliono eseguire misure relative, che è necessario di conoscere esattamente la densità del liquido effluente e (per non essere obbligati a misurare volta per volta il dislivello che causa l'efflusso) di mettere nel viscosimetro sempre lo stesso volume di liquido.

Ma evidentemente anche questo volume dovrebbe essere misurato (o almeno riferito) alla temperatura dello sperimento sotto

---

(Ann. Chim. et Phys. XXI 1890), hanno calcolata la correzione dovuta a tal causa, e sono così giunti alla equazione:

$$\eta = \frac{\pi P D^4 T}{128\, V L} - \frac{\delta V}{10\, \pi L T}$$

che a meno del termine correttivo coincide con quella di Poiseuille.

Per avere un idea dell'importanza di tal termine correttivo ricordo che per l'acqua alla temperatura di 30,44 io ho trovato (Nuovo Cimento V. e VI. 1903) in (C. G. S.). $\eta = 0{,}00797$, (dalla formula di Poiseuille si deduce invece $\eta = 0{,}00798$) e il termine correttivo per il mio apparecchio per cui $V = 1.1696$ cmc., $L = 5{,}9822$ cmc., $R = 0{,}01098$ cm. $T = 66{,}3$ s. ha il valore di 0,00011 cioè un pò inferiore del 1,3 per cento del valore di η.

Con un altro viscosimetro per cui $V = 2{,}0724$ cmc. $L = 11{,}667$ cm. $T = 258{,}7$ s. ho trovato a 30°,25 $\eta = 0{,}00801$, e il termine correttivo ha ora il valore 0,000027 cioè un pò maggiore del 3 per mille di η.

È quindi è evidente che la correzione non è trascurabile, poichè le altre quantità da cui dipende la misura della viscosità si possono facilmente misurare con approssimazione tale che la determinazione di η non sia affetta da un errore mai superiore al 5 per mille.

pena di incorrere in errori talvolta notevoli [1]. Condizione a cui è difficile, o almeno incomodo, di soddisfare nella pratica.

III^a. E infine esiste un altra causa di errore comune a tutti i due tipi di viscosimetri, ma specialmente notevole in quelli del secondo in causa della piccolezza della pressione che in essi sollecita l'efflusso. Essa deriva dal fatto che la pressione che lo stesso liquido effluente esercita durante l'efflusso, non dipende soltanto dalla densità e dal dislivello apparente del liquido nel viscosimetro, ma pure dai fenomeni capillari dei menischi.

Infatti nella bolla, che determina il volume del liquido effluente, il menisco ha una forma ben diversa da quella nel serbatoio ove esso affluisce; e quindi si genera una pressione la cui azione sull'efflusso è stata determinata sperimentalmente da Poiseuille [2] per l'acqua effluente da una bolla sferica di 2,1 cmc. eguale a 3,2 mm. di acqua, e per una di 0,125 cmc. a 10 mm. di acqua.

Poiseuille dedusse questi valori confrontando i tempi di efflusso di uno stesso volume di acqua attraversante un dato capillare, mentre, essendo esso sottoposto ad una pressione esterna costante, effluiva prima dalla bolla in esame, e poi da un tubo cilindrico, nel quale era possibile di calcolare direttamente l'azione della capillarità.

Volendo però io rendermi ragione di questa influenza in parecchie bolle di diversa forma e di diversa capacità, ho invece operato nel seguente modo:

Ho anzitutto determinato direttamente quale è l'innalzamento capillare che esiste per l'acqua in diverse regioni della bolla, e con i dati sperimentali ho costruito per ogni bolla una curva rappresentativa del fenomeno assumendo come ordinate gli innalzamenti capillari, e come ascisse le distanze (contate sull'asse della bolla) dal segno superiore che in essa è inciso per delimitarne la capacità.

Quindi ho fatto fluire sotto una nota pressione l'acqua contenuta in ogni bolla, e ho determinato direttamente le successive

[1] Nella nota originale ho indicato con un esempio numerico l'ordine di grandezza degli errori che si possono commettere trascurando l'effetto della dilatazione termica del liquido, e del tubo del viscosimetro.

[2] Mémoires Savants Étrangers, 1846, IX.

posizioni del menisco nella bolla durante tutto l'efflusso. Ho così potuto costruire delle curve assumendo come ascisse le distanze del menisco dal segno superiore inciso sul collo della bolla e come ordinate i tempi contati dall'istante in cui il menisco dell'acqua passa per il segno superiore della bolla.

Dalle prime e dalle seconde ho quindi dedotto graficamente come varia l'innalzamento capillare in funzione del tempo di efflusso e integrando le aree rispettive (ho perciò usato un eccellente planimetro Coradi) ho calcolato per ogni bolla il valore dell'integrale:

$$\int_o^T \gamma dt$$

ove γ indica il valore istantaneo dell'innalzamento capillare (ch'è proporzionale alla contro pressione dovuta alla capillarità), o T il tempo di efflusso.

Avendo d'altra parte calcolato il valore dell'integrale.

$$\int_o^T P dt$$

ove P indica la pressione applicata dall'esterno, o dovuta al peso del liquido effluente, (espressa in mm. di acqua alla temperatura dello sperimento) e sollecitante l'efflusso, mi fu facile di calcolare per ogni bolla il valore della influenza della capillarità sulla pressione di efflusso, e quindi il valore dell'errore relativo che si compierebbe nella misura della viscosità qualora si trascurasse tale azione.

Questo errore è evidentemente espresso dal rapporto [1]:

[1] All' $\int_o^t \gamma dt$ è evidentemente necessario di attribuire il segno che gli compete rispetto a quello dell' $\int_o^T P dt$.

$$\frac{\int_o^T \gamma\, dt}{\int_o^T P dt + \int_o^T \gamma\, dt}$$

Io qui riporto ad esempio i dati relativi a 4 bolle elissoidiche aventi rispettivamente le capacità di uno, due, cinque, dieci cmc., capacità che sono dell'ordine di quelle generalmente usate.

1. Capacità della bolla . . . . . . 1 cmc.
   Distanza fra i segni s . . . . . 20 mm.
   Lunghezza della bolla . . . . . 15 mm.
   Diametro apparente della bolla . 12 mm.
   Durata dell'efflusso . . . . . . 520 s.
   Pressione sollecitante l'efflusso . . 26 cm. acqua

$$\frac{\int_o^T \gamma\, dt}{\int_o^T P dt + \int_o^T \gamma\, dt} = \frac{1,61}{100}$$

2. Capacità della bolla . . . . . . 2 cmc.
   Distanza fra i segni s . . . . . 35 mm.
   Lunghezza della bolla . . . . . 25 mm.
   Diametro apparente della bolla . . 14 mm.
   Durata dell'efflusso . . . . . . 905 s.
   Pressione sollecitante l'efflusso . . 28 cm. acqua

$$\frac{\int_o^T \gamma\, dt}{\int_o^T P dt + \int_o^T \gamma\, dt} = \frac{1,60}{100}$$

3. Capacità della bolla . . . . . . 5 cmc.
   Distanza fra i segni s . . . . . 46 mm.
   Lunghezza della bolla . . . . . 32 mm.
   Diametro apparente della bolla . . 18 mm.
   Durata dell'efflusso . . . . . . 2300 s.
   Pressione sollecitante l'efflusso . . 30 cm. acqua

$$\frac{\int_o^T \gamma\, dt}{\int_o^T P dt + \int_o^T \gamma\, dt} = \frac{0,60}{100}$$

4. Capacità della bolla (*periforme*)	10	cmc.
Distanza fra i segni s	65	mm.
Lunghezza della bolla	30	mm.
Diametro apparente della bolla	22	mm.
Durata dell'efflusso	4416	s.
Pressione sollecitante l'efflusso	32	cm. acqua

$$\frac{\int_o^T \gamma\, dt}{\int_o^T P dt + \int_o^T \gamma\, dt} = \frac{0,75}{100}$$

Da questi esempi risulta quindi come nei casi pratici non sia affatto trascurabile la influenza della capillarità, cosa tanto più notevole in quanto non ne fanno cenno nemmeno i migliori trattati di fisica pratica.

Ed è facile vedere che una tale influenza può non essere trascurabile nemmeno nelle misure relative, nelle quali si pongono le viscosità proporzionali al rapporto fra i tempi di efflusso di un dato volume del liquido in esame e di un dato volume di acqua, poichè essendo gl'innalzamenti capillari funzione delle costanti della capillarità, l'influenza di tale azione varia necessariamente, e qualche volta di molto, con la natura del liquido effluente.

Risulta perciò evidente che tutti i viscosimetri a efflusso, e in particolare quelli di Ostwald [1] che appaiono tanto semplici e co-

[1] Nei viscosimetri di Ostwald essendo sempre assai piccolo il valore dell' $\int_o^T P dt$, l'errore relativo dovuto alla capillarità è più sensibile che nei viscosimetri di Poiseuille. In particolare in quelli usati per alcune misure interessanti la biologia, nei quali la capacità della bolla é di uno o due cmc. e la pressione sollecitante l'efflusso appena di 4 o 5 cm. di acqua, l'errore relativo suaccennato può raggiungere persino l'otto e anche il dieci per cento nelle misure assolute.

modi, richiedono in realtà, per eliminare le cause di errore a cui ho accennato, delle cure numerose e delle osservazioni pazienti.

2. Nel viscosimetro che ora descrivo ho perciò cercato di semplificare le misure eliminando quanto è possibile i diversi termini correttivi.

Lo strumento comprende l'apparecchio per la pressione e il vaso viscosimetrico. Quest'ultimo consta di una pipetta formata da un capillare lungo da 5 a 10 cm. avente il diametro di circa 0,2 mm., a cui son saldate nel seguente ordine: una bolla di 1 cmc. (a), una di 5 cmc. (b), una di 10 cmc. (c), una di circa 1 cmc. (c'). Fra di esse sono incisi giro giro i segni s, s' s''.

La bolla estrema (c') ha soltanto lo scopo di far passare un po' di tempo fra l'inizio dell'efflusso del liquido in esame e l'istante in cui il suo menisco passa di fronte ai segni s, e, come le successive, ha la forma di un elissoide allungato per facilitare lo scolo del liquido.

Il capillare in una disposizione, Fig. 1. (simile a quella di Ostwald) è saldato al fondo di una provetta ricurva del diametro di circa 2 cm.. lunga circa 30 cm., che funziona da serbatoio per il liquido in esame; in un' altra, più pratica, Fig. 2, entra invece in un recipiente cilindrico, simile a un grosso tubo da saggio, ed è tenuto a posto da un tappo, a due fori, di gomma o di sughero [1].

L'apparecchio generatore della pressione (negativa) occorrente per questo viscosimetro, funziona pure da autoregolatore, e consiste di una boccia (Fig. 3) della capacità di circa 15 litri, tubulata inferiormente e contenente circa un litro di acqua. Per mezzo della tubulatura inferiore essa comunica con una vaschetta avente un diametro non inferiore a quello della boccia; questa è riempita d'acqua ed è disposta circa 20 cm. più in basso del fondo di B. Al collo superiore della boccia è unito un tubo a T che la fa comunicare da un lato a un regolatore di pressione (funzionante a

[1] In questa disposizione ho trovato necessario di aggiuugere un secondo tappo T di legno leggero, disposto internamente al tubo da saggio per impedire i moti convettivi dell'aria, e quindi mantenere costante e ben definita la temperatura in tutto lo spazio del tubo ove si trovano le bolle e il capillare. Il vantaggio di tale disposizione, è di dare una minore fragilità dell'apparecchio e una maggior facilità di smontaggio e di pulitura della pipetta.

mano per le piccole variazioni) e dall'altro a un manometro e a una chiavetta a due vie.

Tale regolatore della pressione, Fig. 4, è costituito di un vaso allungato *R* della capacità di circa un litro, riempito di acqua, attraverso al cui tappo passa pure un imbuto *I* munito di una chiavetta o di un tappo smerigliato. Al vaso *R* è poi innestato inferiormente un tubetto di gomma stretto da una pinza e munito di

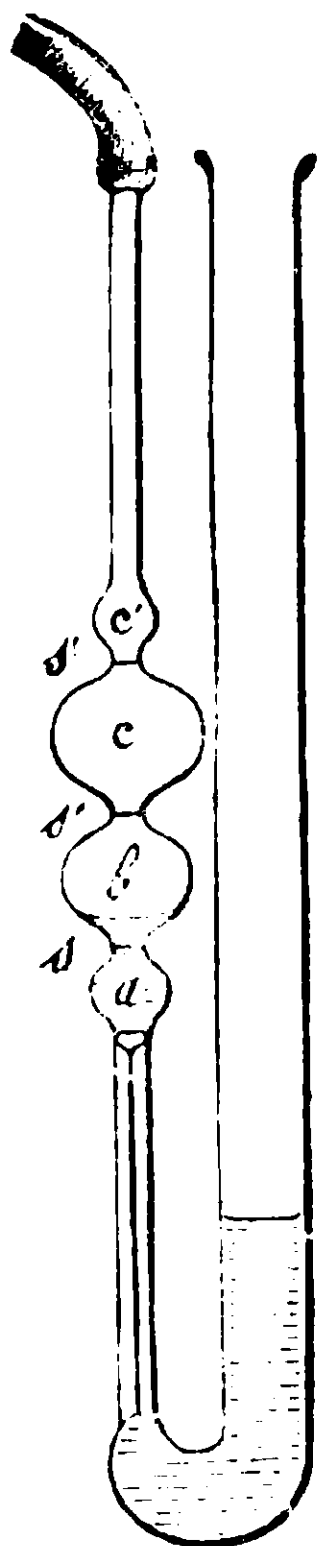
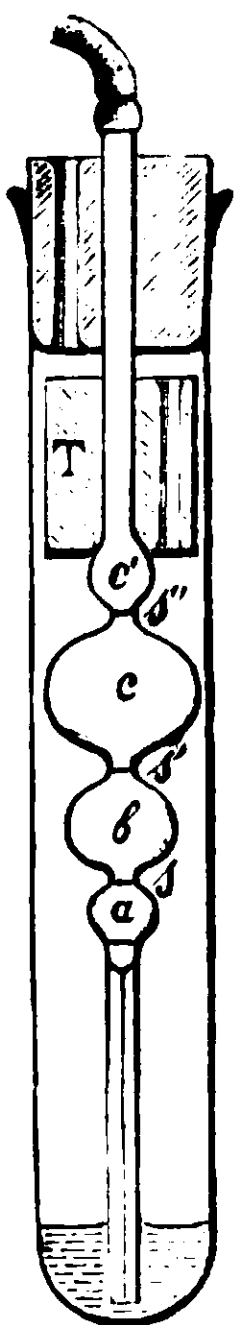
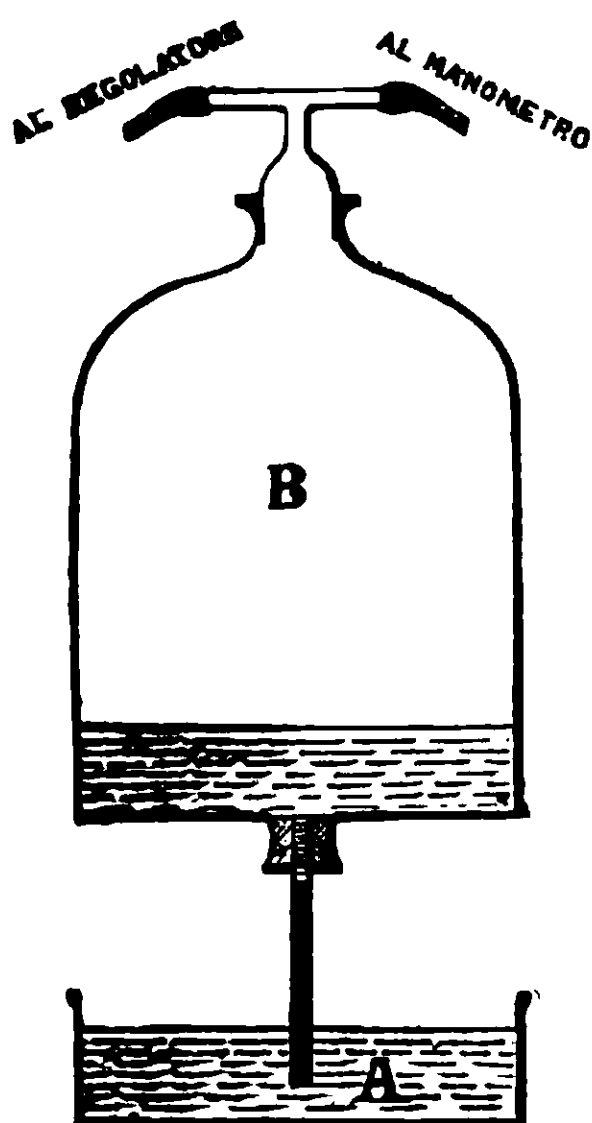



FIG. 1. FIG. 2. FIG. 3.

una allunga di vetro. Al disotto vi è ancora una buretta graduata della capacità di circa 50 cmc.

Questo regolatore della pressione permette: o di aumentare di piccole quantità la pressione negativa esistente nella grande bottiglia, togliendo quantità note di acqua dal tubetto inferiore, o di diminuirla, aggiungendo all'acqua contenuta in *R* delle piccole porzioni di quella che sta nell'imbuto *I*.

Il manometro, è ad acqua o a petrolio, e può misurare pressioni fino a 500 mm. di acqua. Superiormente esso è saldato alla

chiavetta a due vie *R*. Fig. 5. la cui femmina comunica: in alto con l'ambiente esterno, a sinistra con un tubo di gomma terminante con un bocchino, e a destra, mediante un lungo tubo di gomma, colla pipetta del vaso viscosimetrico. Fra questo e il manometro, è disposto uno schermo di legno che ripara tutto l'apparecchio della pressione dalla radiazione termica che può provenire dal termostato in cui si mantiene immerso il vaso viscosimetrico.

FIG. 4.

Per questo termostato si può adoperare un vaso cilindrico di vetro resistente al fuoco, ma è utile di costituirlo con un vaso parallelepipedo di ferro avente due finestre di vetro a facce parallele. Dei sostegni e delle pinze convenienti sostengono nel termostato il vaso viscosimetrico, un termometro, diviso in quinti di grado, e un agitatore a elica.

La figura 6 mostra l'apparecchio completo quale è costruito dalla Ditta Zambelli di Torino.

La chiavetta unita al manometro permette di realizzare le seguenti disposizioni:

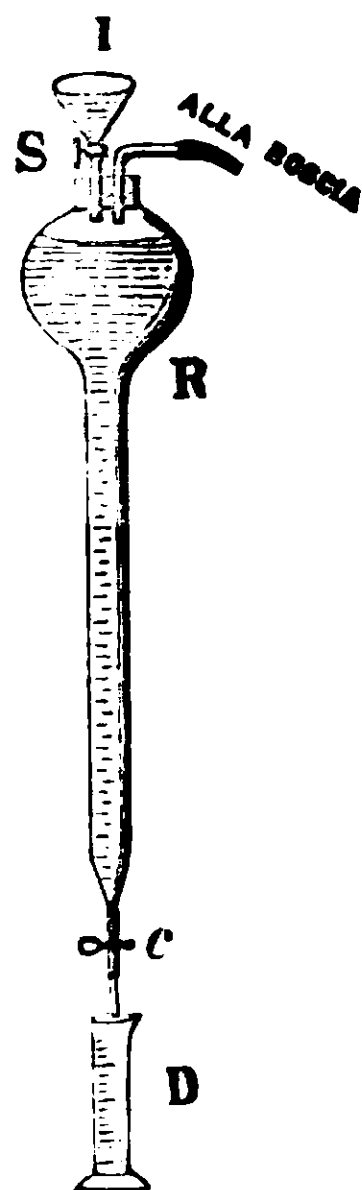
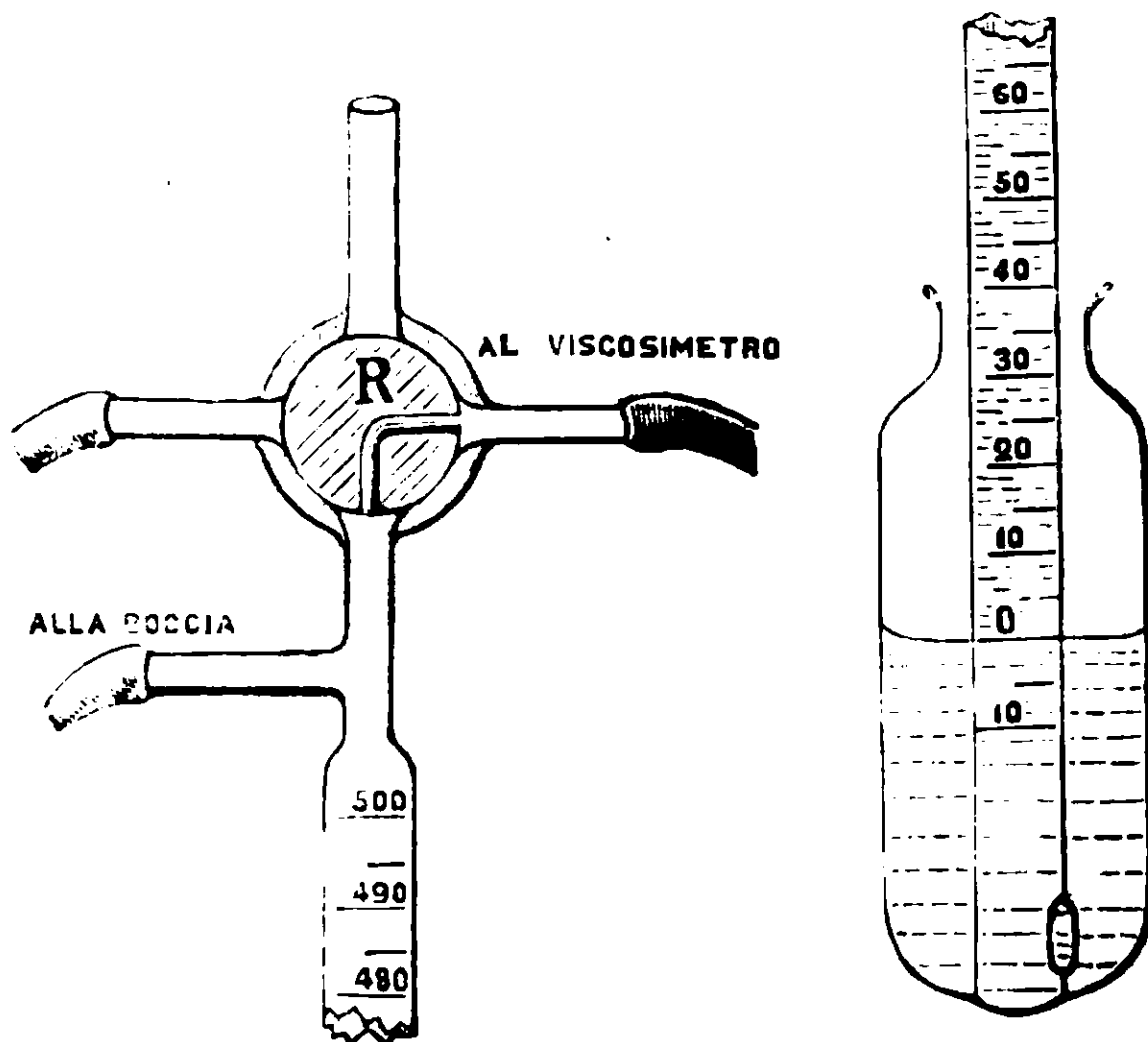



FIG 5.

1.ª La pipetta è in comunicazione con l'apparecchio della pressione e il serbatoio (vaso viscosimetrico) comunica con l'esterno.

2.ª Il serbatoio e la pipetta comunicano con l'esterno.

Per eseguire le esperienze, dopo stabilite tutte le connessioni con tubi di gomma resistenti e messo nel serbatoio del vaso viscosimetrico un certo volume (da 20 a 25 cmc. all'incirca) del liquido in esame (1), si stabilisce mediante la chiavetta la disposizione 1ª. Con ciò il liquido affluisce attraverso il capillare dal serbatoio nelle bolle, essendo sollecitato da una pressione eguale alla differenza di quella P esercitata dal dislivello dell'acqua contenuta nell'apparecchio della pressione, e di quella dovuta al suo dislivello (variabile) nel viscosimetro.

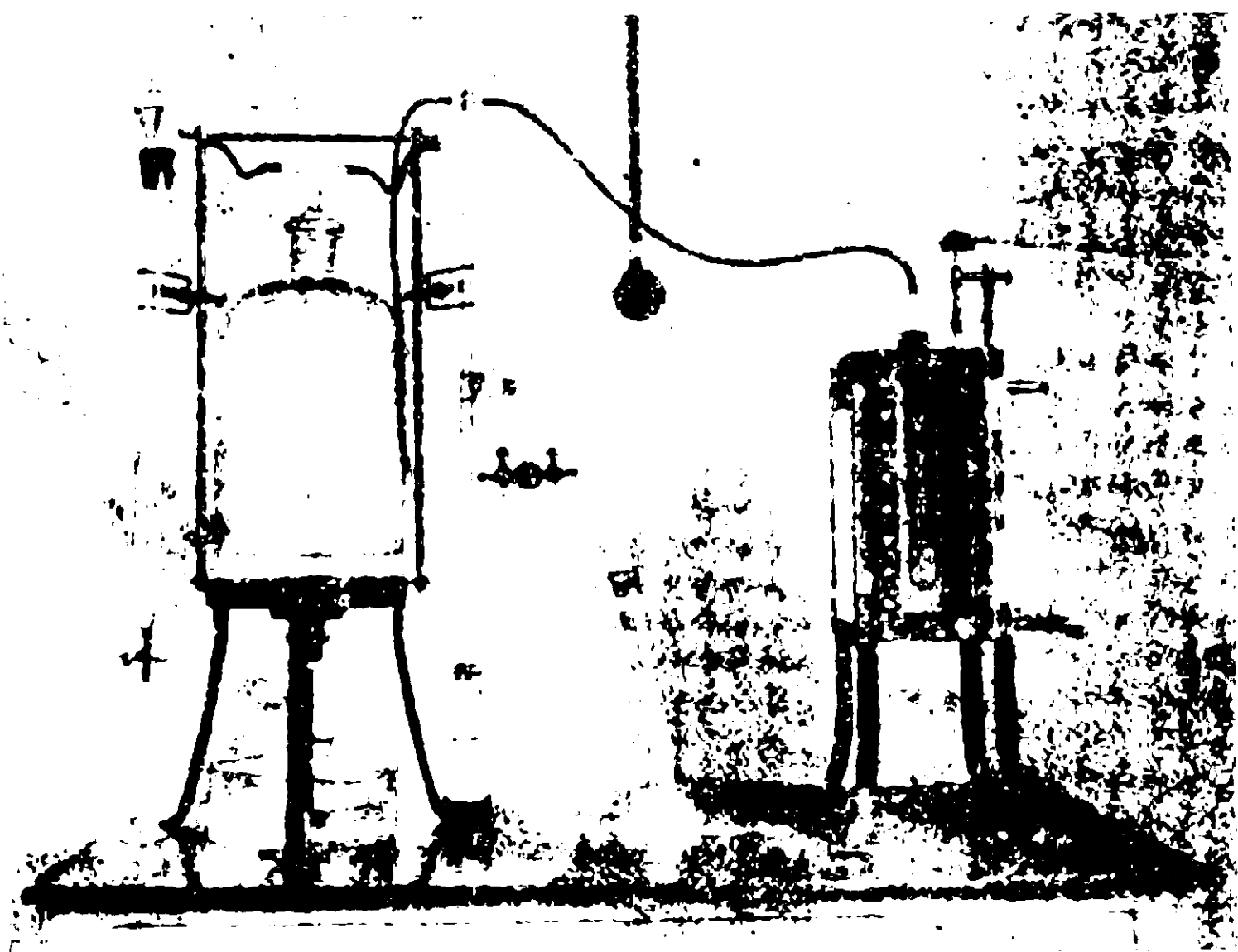



FIG. 6.

Si determina durante questa esperienza il tempo t_1 che il liquido impiega per riempire la bolla a, la b o la c a seconda se è molto o poco viscoso. Ciò fatto, e senza toccare il viscosimetro, si manovra R stabilendo rapidamente la condizione 2ª. Il liquido sollecitato allora dalla sola pressione dovuta al suo peso, scende nella pipetta. Si determina in tal caso il tempo t_2 che esso impiega a effluire dalla stessa bolla considerata nella prima operazione.

(1) Per scopi biologici, o quando interessi di sperimentare con piccole quantità di liquido, si possono costruire delle pipette che non richiedono più di 2 cmc. di liquido.

Si calcola quindi il valore della funzione $\frac{t_1 t_2}{t_1 + t_2}$ dei due tempi di afflusso e di efflusso del medesimo volume di liquido; questo valore è proporzionale alla viscosità del liquido, e la costante di proporzionalità non dipende nè dalla tensione superficiale, nè dalla densità del liquido, nè dal dislivello e quindi nemmeno dalla quantità del liquido che fu messo nel viscosimetro.

Inoltre se si assume sempre lo stesso valore della pressione P, tale costante assume un valore caratteristico per tutte le misure eseguite con lo stesso strumento.

Infatti se η è il coefficiente di viscosità del liquido in esame, t_1 è il tempo di salita (afflusso) e t_2 quello di discesa (efflusso) del volume V, R è il raggio del capillare di lunghezza L, P è il valore della pressione applicata dall'esterno durante la salita del liquido, p è in ogni istante il valore della pressione che durante l'efflusso esercita il liquido in grazia del suo peso e del suo dislivello apparente nel viscosimetro, e c è quello della piccola pressione dovuta ai fenomeni capillari [1], si ha che (trascurando il termine correttivo di Hagenbach) il volume V che fluisce durante il tempo t dal capillare (durante la discesa del liquido) è espresso da:

$$1) \qquad V = \frac{\pi R^4}{8\eta L} \int_0^{t_2} (p - c)\, dt$$

in cui tanto p che c sono funzioni del tempo.

Durante la successiva salita del liquido nelle bolle si ha invece la espressione:

$$V = \frac{\pi R^4}{8\eta L} \int_0^{t_1} (P - p + c)\, dt$$

cioè:

$$2) \qquad V = \frac{\pi R^4}{8\eta L} \left\{ P t_1 - \int_0^{t_1} (p - c)\, dt \right\}$$

[1] Se δ è la densità (peso specifico) del liquido effluente, e h è il suo dislivello (istantaneo) nel viscosimetro si ha:

$$p = h\delta \quad \text{e} \quad c = \gamma\delta$$

Per dedurre la formula cercata [1] si può osservare che la funzione $(p - c)$ assume durante i periodi di salita e di discesa del liquido nelle bolle, valori che sono a due a due corrispondenti e eguali; cosicchè esiste l'eguaglianza:

$$3)\qquad \frac{1}{t_1}\int_o^{t_1}(p - c)dt = \frac{1}{t_2}\int_o^{t_2}(p - c)dt$$

per cui ricavando dalle equazioni 1) e 2) le espressioni di η/t_1 e di η/t_2 e sommandole, si ottiene la equazione:

$$\frac{\eta}{t_1} + \frac{\eta}{t_2} = \frac{\pi R_4}{8VL}\ P$$

dalla quale si deduce la

$$4)\qquad \eta = \frac{\pi R^4}{8VL}\ P\ \frac{t_1 t_2}{t_1 + t_2}$$

Il valore della quantità $\frac{\pi R^4 P}{8VL}$ si può calcolare direttamente misurando una volta per tutte il valore di P [2], del raggio R del capillare, della sua lunghezza L e della capacità delle bolle; ed è notevole che esso non varia sensibilmente al variare della temperatura [3].

[1] Nella memoria originale ho esposto una dimostrazione che è meno generale della presente poichè ho assunto per le funzioni p e c delle forme determinate, che però corrispondono con buona approssimazione alla realtà delle esperienze.

[2] È conveniente usare una pressione P eguale a circa il doppio di quella che corrisponde al dislivello (medio) del liquido nel viscosimetro.

In tal caso t_1 è poco diverso da t_2. E nel caso in cui si potesse effettivamente avere t_1 vicinissimo a t_2, nella equazione 4) si potrebbe sostituire, con buona approssimazione, alla quantità $\frac{t_1 t_2}{t_1 + t_2}$ la: $\frac{t_1 + t_2}{4}$ che è più comoda per il calcolo numerico.

In tal caso si commetterebbe un errore relativo dato da: $\frac{(t_1 - t_2)^2}{4 t_1 t_2}$, e ad esempio per $t_1 = 110$, $t_2 = 100$ appena eguale a $\frac{1}{400}$.

[3] Supposto infatti che le diverse parti del viscosimetro sieno costituite con del vetro avente lo stesso coefficiente di dilatazione (α) si ha che la quantità $\frac{R^4}{VL}$ ha alla temperatura di $t°$ la espressione:

Ma è più facile e comodo di dedurne il valore calcolando quello della quantità $\frac{t_1 t_2}{t_1 + t_2}$ che è funzione dei tempi che impiega a fluire nel viscosimetro il volume V di acqua distillata, a una temperatura alla quale il suo coefficiente di viscosità sia conosciuto con grande precisione.

Le esperienze più accreditate hanno dato per esempio i seguenti valori per l'acqua alla temperatura di 20 c.

Poiseuille (1846)	$\eta = 0,01008$	u. C. G. S.	
Sprung (1876).	0.01003	»	»
Slotte (1883)	0.01008	»	»
Thorpe e Rodgers (1894) . . .	0,01002	»	»

per cui assumendo il valore medio 0,01005 si dedurrà il valore incognito della costante con la formula:

1)
$$\frac{\pi R^4 P}{8 V L} = 0{,}01005 \frac{t_1 + t_2}{t_1 t_2}$$

Quando i tempi di efflusso non sieno lunghissimi è però necessario di tener conto (come in tutti i viscosimetri a tubo capillare) del termine correttivo di Hagenbach.

In tal caso è però facile dimostrare che il volume V che effluisce durante il tempo t_1 ha per espressione:

$$V = \frac{\pi R^4}{8 \eta L} \int_o^{t_1} (P - p + c) dt - \frac{\zeta V^2}{10 \eta \pi L t_1}$$

e quello che afiluisce durante il tempo t_2 la:

$$V = \frac{\pi R^4}{8 \eta L} \int_o^{t_2} (p - c) dt - \frac{\zeta V^2}{10 \eta \pi L t_2}$$

e quindi ricavando le espressioni di $\frac{\eta}{t_1}$ e di $\frac{\eta}{t_2}$ e combinandole si ottiene:

$$\frac{Rt^4}{Lt\,Vt} = \frac{Ro^4 (1 + at)^4}{Vo (1 + 3\,at)\, Lo (1 + at)} = \frac{Ro^4}{Vo Lo}$$

cioè uguale a quella che essa ha a o^0 e quindi indipendentemente del valore della temperatura.

$$\eta = \frac{\pi R^4 P}{8VL} \frac{t_1 t_2}{t_1 + t_2} - \frac{\delta V}{10\pi L} \frac{t_1^2 + t_2^2}{t_1 t_2 (t_1 + t_2)} \tag{5}$$

Volendo applicare questa equazione invece della 9), è da ricordare che siccome il termine correttivo di Hagenbach è assai piccolo rispetto al termine principale, e non richiede quindi di esser noto con grande esattezza, lo si può calcolare facilmente misurando approssimativamente le quantità V e L, e deducendo da un manuale la quantità δ; e inoltre che si può usare l'espressione approssimata:

$\frac{2}{t_1 + t_2}$ invece della $\frac{t_1^2 + t_2^2}{t_1 t_2 (t_1 + t_2)}$ quando le differenze di t_1 da t_2 non siano eccessive. Si applicherà quindi per il calcolo di η la equazione:

$$\eta = \frac{\pi R^4 P}{8VL} \frac{t_1 t_2}{t_1 + t_2} - \frac{\delta V}{10\pi L} \frac{2}{t_1 + t_2} \tag{7*}$$

Volendo tener conto del termine di Hagenbach, la formula per calcolare la costante diventa:

$$\frac{\pi R^4 P}{8VL} = \left(0{,}01005 + \frac{\delta V}{10\pi L} \frac{t_1^2 + t_2^2}{t_1 t_2 (t_1 + t_2)}\right) \frac{t_1 + t_2}{t_1 t_2} \tag{8}$$

cioè:

$$\frac{\pi R^4 P}{8VL} = 0{,}01005 \left(\frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2}\right) + \frac{\delta V}{10\pi L} \left(\frac{1}{t_1^2} + \frac{1}{t_2^2}\right) \tag{9*}$$

Le equazioni 7) e 9*) sono quelle che si devono usare praticamente per il calcolo numerico delle esperienze.*

Operando in tal modo i risultati delle misure sono espressi in unità assolute. Volendo invece eseguire delle misure relative nelle quali si trascura (ma con poco rigore) la correzione di Hagenbach, si deve determinare il rapporto del valore della quantità $\frac{t_1 t_2}{t_1 + t_2}$ calcolato per la sostanza in esame, a quello della stessa calcolato per il liquido assunto come termine di confronto (per es. l'acqua distillata) operando nei due casi a eguale temperatura. Ma se le viscosità si volessero riferire a quelle che possiede l'acqua a una temperatura fissa, lo stesso rapporto deve essere eseguito mettendo al denominatore il valore della stessa funzione $\frac{t_1 t_2}{t_1 + t_2}$ dei tempi di afflusso e di efflusso di quel dato volume di acqua alla temperatura fissata.

3. Dovendo costruire il viscosimetro in modo che la correzione di Couette sia trascurabile, che non sia troppo notevole il termine correttivo di Hagenbach, che il liquido fluisca nel capillare seguendo effettivamente le leggi Poiseuille. e che il tempo di efflusso non sia nè troppo lungo nè troppo breve. è necessario di calcolare i valori più convenienti della capacità delle bolle, del raggio e della lunghezza del capillare.

Ecco un esempio.

Ponendo $\frac{2R}{L} = \frac{4}{1000}$ (e perció che nel calcolo indiretto della costante sia trascurabile l'errore di Couette) si deduce che si dovrà avere all'incirca.

con $L = 20$ cm.	$R = 0,04$ cm.
» 10	» 0,02
» 5	» 0.01

Ponendo che il termine di Hagenbach non sorpassi 1 % del valore di η nel caso in cui si misuri la viscosità dell'acqua a 20°. si deduce che le portate massime devono essere dell'ordine:

per $L = 20$ cm.	$Q = 3$	cmc. al	minuto	primo
» 10	» 1,5	»	»	»
» 5	» 0,7	»	»	»

Le quali (come si deduce dalla equazione di Osborne Reynolds) (¹) risultano largamente comprese entro ai limiti necessari perchè il moto avvenga seguendo le leggi di Poiseuille.

Potremo quindi costruire il viscosimetro scegliendo una delle terne seguenti:

$L = 20$	R = 0,04	$Q = 3$
» 10	» 0,02	» 1.5
» 5	» 0,01	» 0,7

alle quali corrispondono le seguenti pressioni necessarie per sollecitare l'efflusso:

per $L = 20$	$P =$ 5,9	cm. di acqua
» 10	25	» »
» 5	150	» »

(¹) Phyl. Trans. London. CLXXIV, 1883. Per maggiori particolari vedi nella mia nota originale a pag. 9 e seguenti.

E quindi per il nostro viscosimetro sarà conveniente la seconda terna.

Osservando poi che per gli scopi scientifici le viscosità da misurare sono in pratica quasi sempre comprese fra $^1/_{10}$ e 10 volte quella dell'acqua a 20°, sarà conveniente di fare le bolle *a*, *b*, *c*, rispettivamente di 1, 5, 10 cmc. poichè allora l'efflusso di 5 cmc. di acqua a 20° (bolla *b*) avverrà in circa 6.5 minuti primi, l'efflusso di 1 cmc. (bolla *a*), di un liquido avente la viscosità 10 volte maggiore dell'acqua avverrà ancora in circa 13 minuti primi, e quello di 10 cmc. (bolla *c*) di un liquido avente la viscosità $^1/_{10}$ di quella dell'acqua avverrà in circa 80 minuti secondi.

Valori che sono convenienti nella pratica.

Per il caso di liquidi aventi viscosità comprese fra 10 e 500 volte quella dell'acqua (oli da cilindri e da trasmissioni lente) si calcoleranno invece le dimensioni più convenienti adottando tubi notevolmente più larghi, tenendo sempre presenti e le condizioni a cui ho dianzi accennato, e che il tempo di efflusso non sorpassi i limiti discreti di 1 e di 10 minuti primi.

In tal caso la misura indiretta della costante si farà operando non con dell'acqua, ma con un liquido almeno dieci volte più viscoso, e del quale la viscosità si può determinare con la pipetta del primo tipo. Servono perciò assai bene gli oli da turbine, l'olio d'oliva o l'olio di vasellina.

Per gli oli io ho adottato tubi aventi la lunghezza di 10 cm. e il raggio dell'ordine di 0,05 cm.; e ho conservato le solite capacità e la solita disposizione delle tre bolle.

Misure sui lubrificanti e confronto con il viscosimetro Engler.

Ho applicato questo viscosimetro alla misura della viscosità di alcuni oli lubrificanti. Ho perciò scelto tre oli minerali di Russia aventi viscosità notevolmente diverse, e cioè: un olio per turbine a vapore, un olio per trasmissioni lente e uno per cilindri.

Ho determinato la loro viscosità relativa a quella dell'acqua, operando sia con il viscosimetro di Engler sia con quello da me costruito, e sperimentando a temperature vicine a 20°, 40°, 60°, 80°, 90° centigradi.

Con tali dati ho costituite le seguenti tabelle, dalle quali si rileva in quali errori si possa cadere operando con i viscosimetri

in cui (come nel tipo di Engler) l'efflusso non avviene secondo le leggi di Poiseuille.

Ed è specialmente notevole (poichè ai meccanici interessa di conoscere le viscosità dei lubrificanti a temperature che spesso sono molto superiori a quelle che si possono realizzare nei viscosimetri, e quindi è a loro necessario di operare talvolta delle ardite estrapolazioni in base ai dati sperimentali, e poichè il viscosimetro di Engler e gli altri consimili, conduce a risultati tanto più errati quanto minore è la viscosità, e quindi maggiore la temperatura), che la estrapolazione operata in base alla curva della viscosità che con esso si deduce conduce certamente a risultati falsi e illusori.

TABELLA I.

Olio da turbine.

(η = coefficiente di viscosità relativo all'acqua a 20°).

Viscosimetro di Engler		Viscosimetro Poiseuille (Scarpa)	
temperatura	η	temperatura	η
91,2	1,14	93,4	3,17
80,0	1,25	81,2	3,91
56,2	1,59	57,7	7,09
45,0	1,86	45,6	10,39
17,8	6,53		

TABELLA II.

Olio da trasmissioni.

(η = coefficiente di viscosità relativo all'acqua a 20°).

Viscosimetro di Engler		Viscosimetro Poiseuille (Scarpa)	
temperatura	η	temperatura	η
90,0	1,47	91,0	6,79
80.5	1,65	80.2	9.54
56,0	3,24	56,0	27,60
50,0	4.47		
18,8	51,2 (?)		

TABELLA III.

Olio da cilindri.

(η = coefficiente di viscosità relativo all'acqua a 20°).

Viscosimetro di Engler		Viscosimetro Poiseuille (Scarpa)	
temperatura	η	temperatura	η
90,0	4,65	97,2	12,15
80,4	5,96	79,0	20,20
55.2	18.4 (?)	54,4	219,0

Tabella IV.

Rapporti fra le viscositá dello stesso olio dedotto con i due viscosimetri.

(η Scarpa / η Engler).

temperatura	Olio da turbine	Olio da trasmissioni	Olio da cilindri
90	3,0	4,68	2:85
80	3,42	5.80	3,20
70	3,85	6.60	3.40
60	4.34	8.20	—
50	—	—	—
45	5.40	—	—

Discussione dei precedenti risultati — Osservando le curve (Fig. 7) delle viscosità in funzione delle temperature si osserva, anzitutto che le curve dedotte con il mio viscosimetro stanno sempre al di sopra di quelle dedotte con l'Engler. Un risultato di tal natura è evidente poichè il tempo di efflusso dell'acqua dedotto con l'Engler a 20° è certamente maggiore di quello che si sarebbe ottenuto se lo stesso volume d'acqua avesse effluito dall'Engler seguendo le leggi di Poiseuille. E ciò conforme alle esperienze di Hagen, di Osborne Reynold e di Couette, e ai risultati della teoria.

Ne deriva quindi che le viscosità relative, che sono determinate dividendo i tempi di efflusso di un dato volume di olio alla temperatura dello sperimento e di un egual volume d'acqua a 20°, appaiono certamente minori quando son calcolate in base ai dati forniti dall'Engler che quando lo sono in base ai dati forniti dal mio viscosimetro, nel quale l'efflusso avviene rigorosamente seguendo le leggi di Poiseuille.

Si osserva inoltre che le curve dedotte con l'Engler presentano alle minori temperature (ossia per le maggiori viscosità), un andamento simile a quello delle curve dedotte con il mio viscosimetro; ma che a un tratto l'andamento cambia, in grazia a una regione di forte curvatura proprio delle prime curve.

Questo cambiamento, quasi brusco, corrisponde evidentemente alla sostituzione nell'efflusso del liquido del regime di Poiseuille (che per piccole velocità di efflusso può aver luogo anche nell'Engler) con il regime idraulico; analogamente a quanto si osserva p. e. nelle esperienze di Hagen. Ed è specialmente per esso che verrebbero falsati i risultati delle eventuali estrapolazioni.

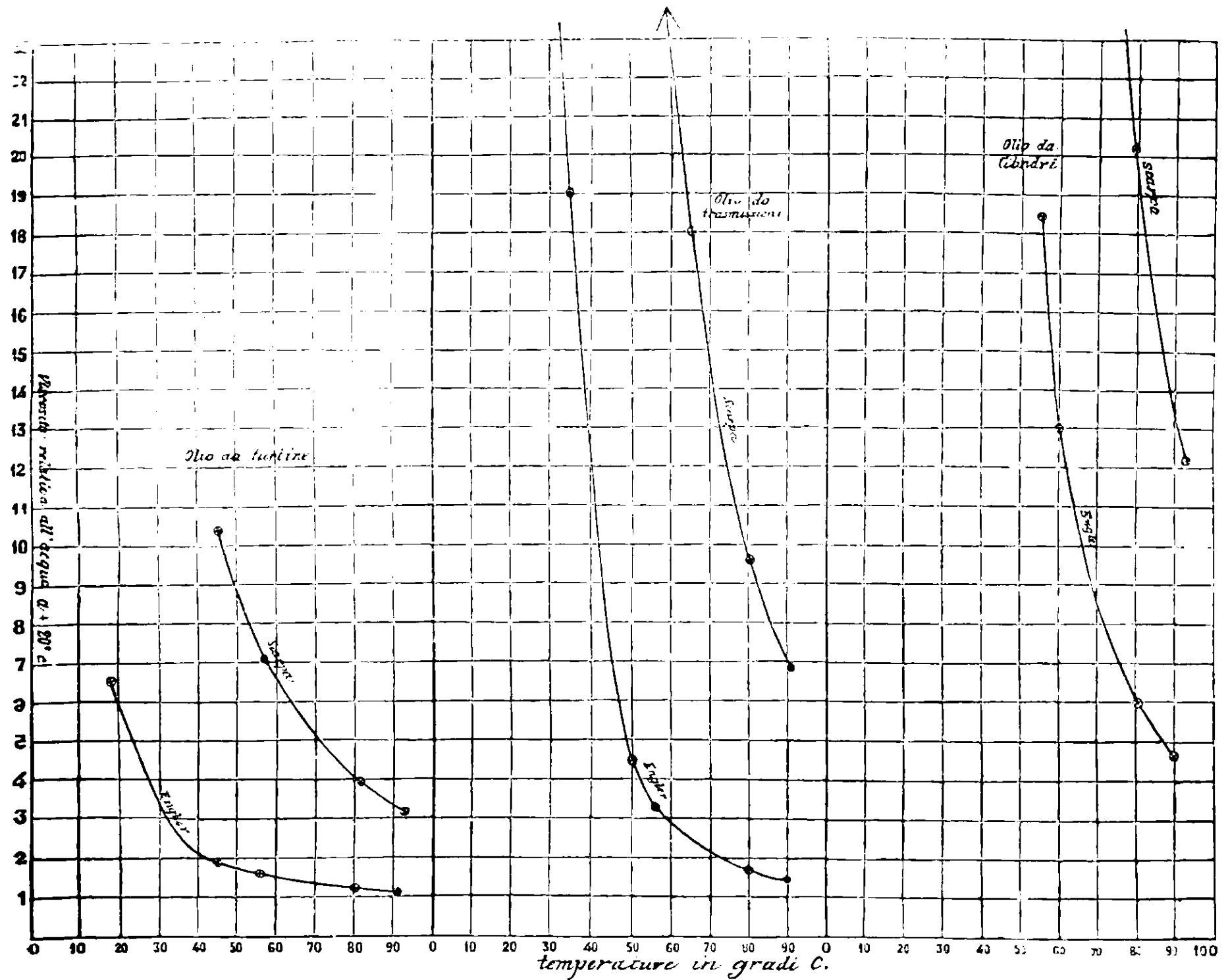



Fig. 7.

Ma la osservazione che più interessa la pratica è che i rapporti fra le viscosità dello stesso olio dedotte con i due viscosimetri (Tabella IV e Fig. 8) in eguali condizioni di temperatura, variano moltissimo con la temperatura, e quindi pur con la grandezza della viscosità, fatto che chiaramente dimostra la impossi-

bilità di adottare l'apparecchio di Engler pur nelle misure relative della viscosità, anche nei casi in cui sia sufficiente una grossolana approssimazione.

Cosicchè, tenendo conto che sia per la grande diffusione dell'apparecchio di Engler, sia per la sua incontestabile comodità, sarebbe oggidì ben difficile di sostituirlo per le misure correnti di tipo industriale; sarebbe per lo meno necessario di non più adoperare la parola *viscosità* (assoluta o relativa), il cui significato fisico è unico e ben definito, per indicare le quantità che con esso si deducono, le quali dipendono effettivamente da diverse proprietà e condizioni del liquido effluente; e di indicarle invece con la dizione esplicita: *tempo di efflusso nell'apparecchio di Engler.*

E adoperare, esclusivamente, per tutte le misure di carattere scientifico, e per quelle che interessano i calcoli dei meccanici, i viscosimetri che (come quello che ho descritto) soddisfano rigorosamente alla legge di Poiseuille.

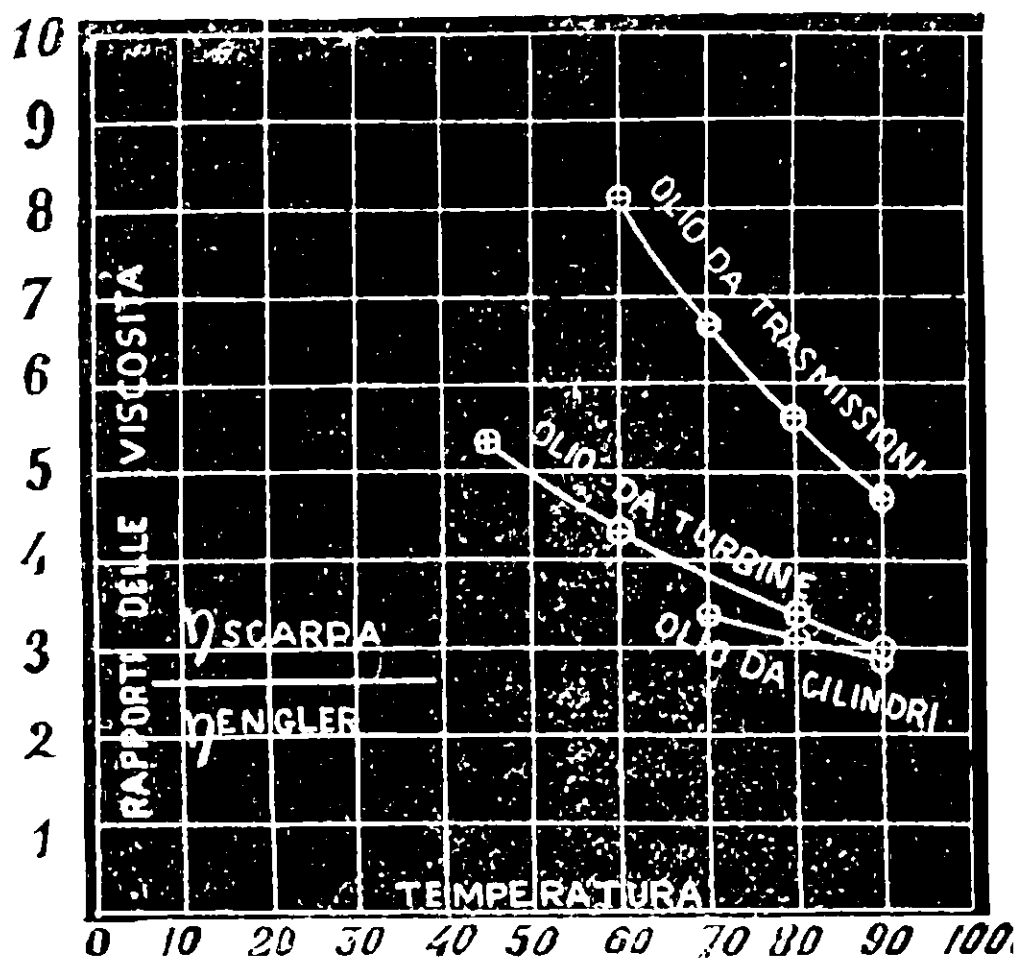



Fig. 8.

E infine credo necessario di ricordare che con il mio viscosimetro mi fu pur possibile di sperimentare anche con lubrificanti così viscosi, da non poter per essi adoperare quello di Engler.

Operando con l'Engler avveniva infatti che non soltanto l'esperienza aveva una durata eccessiva (più di mezz'ora), ma l'efflusso, in causa dell'enorme viscosità, si stabiliva sotto forma di goccie.

Cosa che rende ancor più illusoria la determinazione. Adoperando invece il mio viscosimetro, io ho potuto determinare con rigore la loro vera viscosità, in un tempo abbastanza breve e non superiore a una ventina di minuti primi.

Tale è p. e. il caso dell'Olio da cilindri dianzi citato, alla temperatura di 55° e di quello da trasmissioni alla temperatura di 19°.

Napoli, R. Scuola Sup. Politecnica, Maggio 1909.

Analisi della radioattività di alcune acque termali dell'isola d'Ischia.

Nota di O. SCARPA.

(Giunta il 20 febbraio 1910).

Le presenti ricerche furono iniziate alla fine del settembre 1907, in seguito a un cortese invito della Società per l'incremento dell' Isola d' Ischia [1].

La prima parte delle misure, e specialmente quella intesa a determinare il contenuto di emanazioni radioattive nelle acque e nei fanghi, fu eseguita sulle sorgenti. E ciò poichè, come io avevo già osservato nelle esperienze preliminari e come ultimamente ha pur dimostrato Schweitzer [2], il trasporto delle acque radioattive per emanazioni anche se è eseguito con la massima cura dà luogo a perdite relative notevolissime, che talora raggiungono perfino il cinquanta per cento.

Ho quindi istallato gli apparecchi prima nello stabilimento delle terme comunali di Porto d' Ischia e poi in quello delle terme Manzi di Casamicciola, adottando tutte le cure necessarie per diminuire, pur nel breve interposto fra la raccolta dell'acqua e le

(1) Nel pubblicare questo lavoro sento il dovere di ringraziare anzitutto la Società per l'incremento dell'Isola d'Ischia che con il suo aiuto morale e materiale rese possibili le mie ricerche, nonchè il Prof. Orazio Rebuffat e tutti gli altri amici che mi facilitarono il compito.

(2) Archives de Genève, XXVII, Marzo 1909. In queste perdite io non intendo evidentemente di comprendere pur la diminuzione, che avviene con il tempo, nella quantità delle emanazioni contenute nelle acque termali in causa della loro disintegrazione radioattiva.

misure, lo perdite su accennate; e ho completate le esperienze nel laboratorio di elettrochimica della R. Scuola Superiore Politecnica in Napoli.

I.

Metodo sperimentale.

Poichè le sostanze radioattive, contenute nelle acque termali, sono o emanazioni gassose o sostanze solide allo stato di soluzione o di sospensione, ho diviso lo studio in due parti: esame dei gas che si possono estrarre dalle acque e esame dei residui solidi che si ottengono con la loro evaporazione.

Ho ritenuto invece inutile l'esame diretto della così detta radioattività delle acque, quale viene da alcuni eseguito ponendone una data quantità al disotto del corpo dispersore di uno degli usuali apparecchi costruiti per l'esame dei corpi solidi. Una tal misura può infatti dare soltanto un indizio molto grossolano sull'esistenza della radioattività dell'acqua, e ha poco significato per le seguenti ragioni.

Anzitutto, specialmente quando si usino apparecchi di dispersione molto sensibili, la sola variazione del loro stato igrometrico, che è causata dalla presenza dell'acqua, altera la dispersione normale dell'elettroscopio, sopratutto per la variazione della conduttività superficiale dei sostegni isolanti. Tale alterazione dipende evidentemente dalla differenza fra le temperature dell'acqua e dell'ambiente in cui si sperimenta, e poichè non è possibile in alcun modo di compensarla o di calcolarla con buona approssimazione, la misura diviene per essa falsa o illusoria.

Inoltre, pur facendo astrazione dal fenomeno a cui ora ho accennato, una tal misura ha ben poco valore poichè non può indicare nè quale sia la causa della supposta radioattività (poichè alla accresciuta dispersione concorrono le radiazioni emesse da tutte le sostanze attive contenute o disciolte nell'acqua), nè, nemmeno globalmente, quanta sia la radioattività (intesa pur nel modo usuale con cui grossolanamente la si indica p. e. per le sostanze solide) posseduta dall'acqua in esame, poichè il fenomeno osservato varia con la quantità di emanazione che, nelle condizioni dello sperimento, si libera effettivamente dall'acqua, e poichè, per quanto riguarda le sostanze disciolte, esso dipende più dalla grandezza della

superficie libera dell'acqua che non dalla sua massa, in causa dell'assorbimento delle radiazioni che è esercitato dall'acqua in esame.

Gas attivi contenuti nell'acqua. — Per questo esame si hanno attualmente i metodi di Strutt [1], di Himstedt [2] e di Engler e Sieveking [3].

Il metodo di Strutt (adottato pure da Boltwood [4]) consiste nel far sviluppare completamente mediante l'ebollizione i gas eventualmente contenuti nelle acque, nel raccoglierli quindi nella campana di un apparecchio di dispersione e ivi esaminarne l'attività.

Un tal metodo ha evidentemente il vantaggio di concedere praticamente l'estrazione di tutto il gas da studiare, ma può applicarsi soltanto quando si opera in laboratorio e non già nei lavori sulle sorgenti.

Inoltre esso può servire solamente per l'esame di emanazioni aventi un lungo periodo di disintegrazione, poichè per quelle a brevissimo periodo la disintegrazione diviene praticamente completa durante il lungo tempo richiesto per la estrazione dei gas.

Il metodo di Engler e Sieveking, consiste nell'esaminare quella porzione del gas che si può estrarre da una nota quantità dell'acqua racchiudendola in un recipiente di grande capacità e stabilendo l'equilibrio fra il gas realmente disciolto e quello che può da essa svilupparsi e diffondersi nello spazio libero che la sovrasta. Ciò che si ottiene abbastanza rapidamente, in tal caso, con lo sbattere violentemente l'acqua nel vaso.

Come dimostrarono E: e S. in circa un minuto si può così raggiungere l'equilibrio, e quindi, eseguendo le misure sul miscuglio gassoso e conoscendo i coefficienti di solubilità dell'emanazione, calcolare la quantità totale di gas attivo contenuto nell'acqua. Un tal metodo, comodo assai per le ricerche rapide, presenta notevoli inconvenienti.

Nell'apparecchio di Engler avviene infatti che si devono eseguire le misure dell'attività ponendo il corpo dispersore dentro

(1) Proc. R. Soc. LXXVI. 1905.
(2) Ann. d. Phys. XIII. 1904.
(3) Phys. Zeits. VI. 1905.
(4) Am. Journ. of Science, XVIII. 1904.

allo stesso vaso in cui si è operato lo sbattimento dell'acqua termale. e ciò porta a i seguenti errori:

1. Può variare (in modo arbitrario) la perdita normale dell'elettroscopio per le stesse ragioni a cui ho accennato a pag. 3; e ciò specialmente quando si operi con acque di alta temperatura. Mentre se si volesse riportare l'acqua nell'apparecchio sempre a una temperatura determinata e convenientemente bassa, non sarebbe possibile di svelare l'esistenza di emanazioni a breve periodo, e verrebbero complicate le misure dalla presenza delle attività indotte, che nell'intervallo di tempo si sarebbero deposte sulle pareti del recipiente.

2. L'operazione usata da Engler di porre il corpo dispersore nell'interno del vaso facendolo passare dal largo collo dello stesso, conduce a una perdita variabile di gas attivo per lo spostamento che ne deriva

3. Se si usa, come Engler, un elettroscopio aperto inferiormente, la diffusione dei gas attivi nell'interno della cassa dell'elettroscopio causa in questo dei depositi radioattivi che rendono (specialmente operando con acque molto attive) [1] lo strumento inutilizzabile dopo breve tempo. Diviene infatti per ciò variabile e talvolta enorme la sua perdita di carica.

4. E inoltre non è possibile di determinare con buona approssimazione le curve di disintegrazione delle attività, indotte sulle pareti del vaso dopo tolta l'acqua, poichè rimanendo esse ricoperte da un velo di liquido che mantiene disciolta una certa quantità di emanazione, all'attività propria della indotta, si sovrappone così quella dell'emanazione, residua, che in qualche caso può falsare completamente la vera curva di disintegrazione [2].

Una eccellente modificazione del metodo di Engler fu però realizzata da Schmidt [3], che ovviò alle suddette cause di errore con l'esaminare il miscuglio gassoso, ottenuto dopo lo sbattimento dell'acqua nel recipiente, fuori dello stesso; e cioè dentro alla campana di un adatto apparecchio dispersore. Perciò, appena eseguito lo sbattimento, il detto miscuglio viene mescolato con l'aria rac-

(1) Come è il caso di alcune dell'isola d'Ischia.

(2) Questo fatto si presenta specialmente con delle acque attivissime, nel qual caso si è obbligato a eseguire la misura su 50 o 100 cm. c.

(3) Phys. Zeit. VII. 1906.

chiusa nella campana del dispersore, e quindi viene esaminata quella sua porzione che in essa rimane contenuta. L'apparecchio originale di Schmidt presenta tuttavia l' inconveniente (gravissimo per le acque debolmente radioattive) di far eseguire le misure su una porzione, spesso piccolissima, (circa un quarto) del gas attivo che si estrse dall'acqua in esame.

Gl'inconvenienti a cui finora ho accennato non esistono invece (o si possono facilmente diminuire o eliminare) nel metodo di Himstedt, e perciò io l' ho adottato, e avendolo convenientemente modificato sono riuscito a servirmene molto bene per le misure di attività dei gas delle acque termali.

Nel metodo di Himstedt, l'estrazione dei gas dalle acque si ottiene facendovi gorgogliare per più volte l'aria racchiusa nella campana dell'apparecchio dispersore, con una circolazione continua facile a realizzare.

Se non che, io ho osservato che tanto con l'apparecchio di Himstedt quanto con quello usato da von Sury [1] e con gli altri fondati, sullo stesso principio [2], non è possibile di raggiungere in breve tempo l'equilibrio fra i gas disciolti nell'acqua e il gas della campana, poichè è troppo piccola la superficie di contatto fra l'acqua in esame e l'aria che nell'unità di tempo è posta in circolazione [3]

Ho quindi costruito il seguente apparecchio (Fig. 1). *A* è un vaso cilindrico di ottone della capacità di tre litri, è alto 35 cent. e alla sua bocca si applica una scatola cilindrica *B* pur di ottone, munita di una guarnitura di gomma, che permette una chiusura ermetica. Essa è tenuta in posto da quattro viti ad asse snodato.

Al fondo di *B* sono saldati 43 tubi *s* di ottone, lunghi 4 cent. i quali stabiliscono una comunicazione fra l'interno di *A* e l'interno di *B*. Mediante dei corti giunti di tubo di gomma, sono ad essi uniti altrettanti tubicini di vetro con l'estremità inferiore

[1] Mitteilungen, der Naturf. Gesell. Freiburg, **2**, IV. 1906.

[2] Vedi anche: Blanc. Radioattività, Milano **1906**, pag. **227**. Secondo tale Autore con l'apparecchio ivi descritto occorrono da 5 a 15 minuti primi per raggiungere l'eqailibrio, e poter quindi iniziare le misure della radioattività.

[3] Poiche l'aria gorgoglia in bolle troppo grosse e rade entro l'acqua.

aperta e affilata, questi souo tutti ugualmente lunghi e pescano fino a circa un centimetro dal fondo di *B* [1].

Alla superficie superiore di *B* sono invece innestati e saldati due tubi a_1 e a_2 che fanno comunicare l'interno di *B* con l'esterno; e il centro di B è attraversat› dal tubo *b*, che fa comunicare direttamente l'interno di *A* con l'esterno.

Ai tubi a_1 e a_2 (Fig. 2) sono unite le due pere di gomma P_1 e P_2 soffianti nella direzione di R_2. R_2 è una chiavetta unita

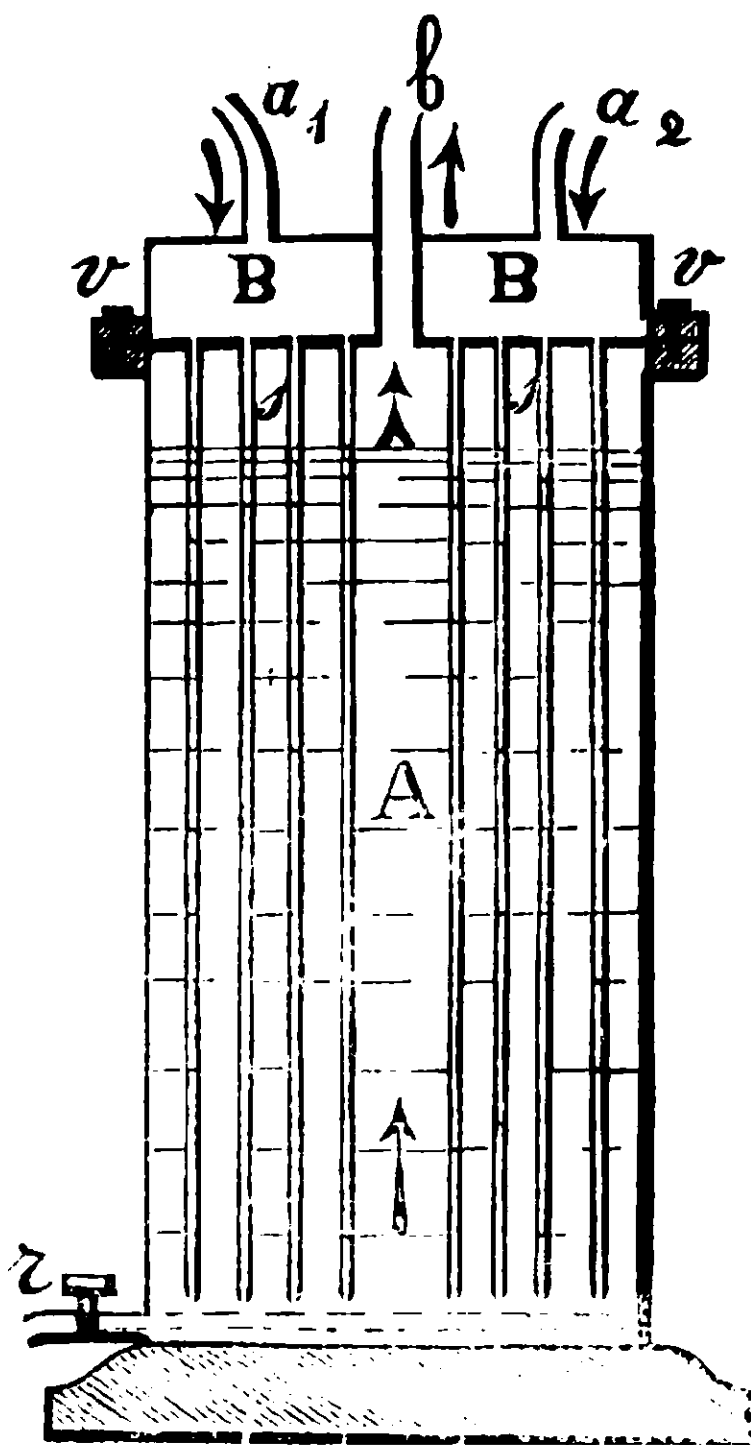



FIG. 1.

a un tubo a *T* e innestata nella tubazione superiore della campana *C* dell'apparecchio di dispersione.

Tal campana ha la oapacità di circa 10 litri ed è appoggiata

[1] In seguito ho semplificato questo apparecchio sostituendo ai 43 tubetti un unioo tubo sottile di piombo il quale scende verticalmente in fondo al vaso *A* e ivi si adagia avviluppandosi in una spirale piatta chiusa all'estremtià. Sulla parte superiore della spirale sono praticatı numerosi forellini di diametro crescente dalla sua periferia al centro.

su un piano di ottone entro un canaletto circolare, nel quale combacia esattamente il suo orlo estremo.

Essa è tenuta in posto da tre viti e tre tiranti snodati, ottenendo così una chiusura ermetica qualora si stringano sufficientemente le tre viti sudette. Nel centro della campana è sospeso il cilindro dispersore *D* che è di ottone, e che è isolato dal coperchio della campana con una guarnitura di ebanite a grande isolamento (costruita appositamente per tali scopi dalla Casa Pirelli e C.° di Milano). Tal guarnitura chiude perfettamente il foro praticato nel coperchio di *C* per dar passaggio al sostegno del cilindro dispersore.

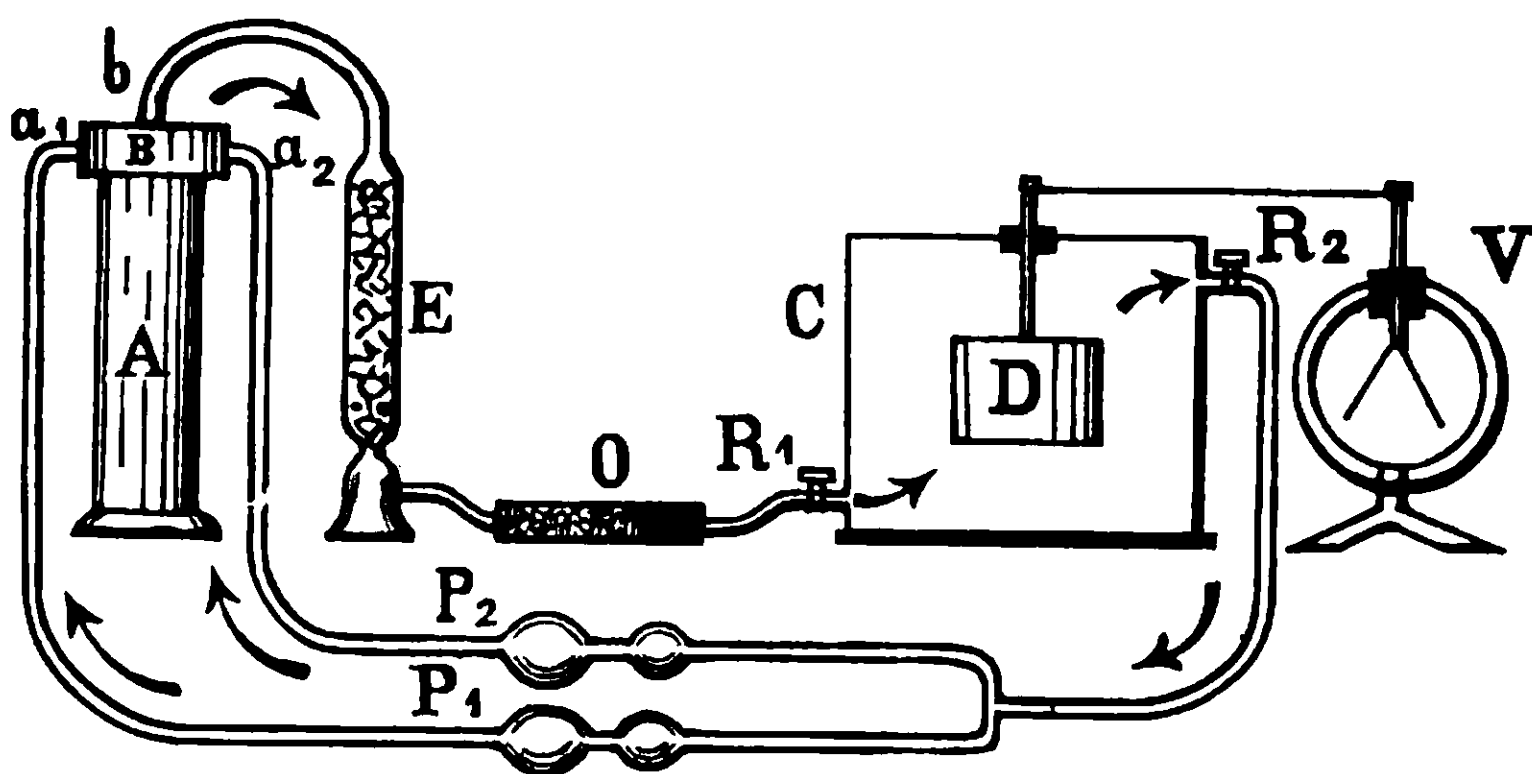



Fig. 2.

La campana *C* ha ancora una tubulatura R_1 (munita di chiavetta) che è unita mediante un tubo di gomma al tubo di ottone *O*, lungo circa 20 cent. e riempito con un intreccio di sottilissimi fili di ottone costituenti un filtro (¹). Il tubo *O*, come la campana *C*, è posto elettricamente a terra. Tale tubo *O* è unito alla tubazione di una torretta di essicazione *E* a cloruro di calcio, la quale alla sua volta comunica con il tubetto *b* del coperchio *B* di *A*.

Comprimendo alternativamente le due pere P_1 e P_2 si stabilisce una circolazione continua e energica dell'aria racchiusa in tutto l'apparecchio; questa uscendo dai 43 tubetti iniettori gorgo-

(¹) Per aver un'idea degli errori che si possono commettere omettendo tale filtro (come fecero molti sperimentatori) vedi la nota di von Sury nelle Mitteilungen d. Naturf. Gesell., Freiburg. 2. IV, **1906**, pag. 11, e le misure di Bloch sulla ionizzazione dell'aria sbattuta o gorgogliante nell'acqua pubblicate nella rivista: Le Radium.

glia. rompendosi in innumerevoli e minutissime bollicine, e attraversa tutta l'acqua in esame che riempie per $^4/_5$ il vaso *A*.

Tale aria uscendo da *B* si asciuga in *E*. perde gli joni acquistati per il gorgoglio in *A* e per la ionizzazione prodotta dalla eventuale attività indotta deposta sulle pareti delle tubazioni, di *B*. di *A*, di *E* ecc. attraversando il filtro metallico *O*. e perde la polvere [1]. che può eventualmente con sè trasportare, attraversando uno strato di cotone che riempie la parte estrema di *O*. Essa entra quindi e attraversa la campana del dispersore. e uscendo da R_2 è riaspirata dalla pere di gomma che la tornano ad iniettare attraverso all'acqua di *A*.

Operando in tal modo, e usando un apparecchio delle dimensioni che ho adottate, e una conveniente rapidità di circolazione dell'aria, l'equilibrio fra i gas residui disciolti nell'acqua minerale, e quelli mescolati con l'aria racchiusa nell'apparecchio, viene praticamente raggiunta in meno di due minuti primi. Cosicchè (operando in vicinanza delle sorgenti) passano non più di 3 minuti primi fra la presa dell'acqua e l'inizio delle misure all'elettroscopio. E quindi è possibile di determinare pur la presenza di emanazioni a breve periodo, anche quando esse non esistono in quantità troppo notevoli.

Estratti così i gas dall'acqua termale, si tratta di vedere se sono radioattivi. e quindi determinare la natura e la quantità dell'attività.

Peroiò il cilindro dispersore *D* è unito. con un breve e sottilissimo filo di ottone, al conduttore di un elettroscopio di Elster e Geitel, mentre un'armatura di cartone, ricoperta di stagnola, lo difende di ogni influenza elettrostatica assieme alle teste del dispersore e dell'elettroscopio.

La variazione fra la perdita di carica dell'elettroscopio. quale si ha prima e dopo di aver eseguito il miscuglio e raggiunto l'equilibrio fra i gas dell'acqua minerale e l'aria della campana *C* e del rimanente apparecchio. dà un indizio della radioattività dei gas contenuti nell'acqua.

[1] Per conoscere l'azione della polvere sulle curve apparenti di attivazione delle campane e su quelle di disintegrazione dell'emanazione vedi la nota del Prof. G. Vicentini negli Atti dell'Istituto Veneto, LXIV, 1905.

La natura delle emanazioni viene dedotta in due modi: il primo consiste nell'esame della diminuzione della loro radioattività in funzione del tempo; il secondo nell'esame delle caratteristiche dell'attività da esse indotta sulle pareti della campana e del corpo dispersore. Servono perciò i confronti con le curve di disattivazione che si possono disegnare con i dati teorici dedotti dal valore delle costanti proprie delle diverse sostanze attive; o con dei risultati sperimentali dedotti usufruendo dello stesso apparecchio.

La quantità delle emanazioni contenute nei gas, viene dedotta (se è conosciuta la natura) per confronto (in condizione comparabili) fra la loro azione radioattiva e quella di una nota quantità di emanazione di eguale specie. Io, avendo trovato che sensibilmente tutta la emanazione contenuta nelle acque che ho esaminato è di radio, usai come campione per i confronti l'emanazione estratta da alcune soluzioni titolate di bromuro di radio; e seguendo il metodo di Curie (¹) ho misurato le quantità delle emanazioni, riferendole alla quantità che un milligrammo di bromuro di radio emette nel tempo di un secondo.

A tal proposito credo interessante di accennare gli errori che commettono coloro i quali dànno per misura dell'emanazione non già il rapporto delle perdite di carica (o delle correnti di saturazione) che producono nello stesso apparecchio dispersore la emanazione in esame e una nota quantità (che è bene sia dello stesso ordine di grandezza) di emanazione di eguale specie, ma bensì la corrente di saturazione che l'emanazione in esame causa nell'apparecchio dispersore (esprimendo così la misura p. e. nelle così dette unità Mache) (²).

Avviene infatti che una tal corrente varia (per una stessa quantità di emanazione) col variare della forma e della capacità (volume) dell'apparecchio dispersore, e ciò in ragione della quantità delle radiazioni assorbite dalle sue pareti (³).

(¹) C. R. CXXXVIII, 1904.

(²) L'unità Mache è eguale a 10^{-3} unità elettrostatiche di intensità di corrente.

(³) Tale osservazione a cui io ho già accennato nella nota sulla radioattività delle lave del Vesuvio, fu pur fatta da W. Duane (Journ. de Phys., IV 1905) il quale anzi calcolò una equazione che permette di dedurre, approssimativamente, in funzione della superficie totale dell'apparecchio dispersore, e della sua capacità, la corrente di saturazione ideale che si avrebbe qualora tutti i raggi emessi dell'emanazione contribuissero alla jonizzazione dell'aria.

Per dedurre con precisione, con il metodo che ho adottato, la quantità di emanazione contenuta nell'acqua, sarebbero tuttavia necessarie due correzioni [1].

Anzitutto, come ho fatto sempre notare, operando sia col metodo di Himstedt, sia con quello di Engler, non si estrse tutta l'emanazione contenuta nell'acqua termale, ma soltanto quella porzione per cui si stabilisce l'equilibrio tra il gas attivo passato nell'ambiente ed il residuo disciolto.

Alcuni autori calcolano perciò la totalità dell'emanazione tenendo conto del suo coefficiente di solubilità nell'acqua; se non che questo è conosciuto con precisione soltanto per l'acqua pura e non già per le acque termali, tanto ricche di sostanze disciolte, mentre è noto che esso varia notevolmente con la concentrazione dei sali in soluzione, e con la temperatura [2].

Di più, nella campana dell'apparecchio dispersore, viene da noi inclusa solo una parte dell'emanazione estratta dall'acqua, e cioè quella corrispondente al rapporto fra il volume (la capacità) della campana del dispersore e il volume occupato dal gas in tutto l'apparecchio (campana più le tubazioni, più la torretta essicante, più le pere di gomma, più ecc.); volume che è difficile determinare con precisione.

Per eliminare quindi la incertezza che portano tali correzioni, ho reso la misura da esse indipendente operando nel seguente modo:

Avendo trovato nelle acque che ho esaminato sensibilmente la totalità dell'emanazione da dosare costituita da quella del radio, e che esse non contengono altre sostanze radioattive disciolte, ho preparato delle soluzioni titolate di bromuro di radio tali da fornire in dieci minuti una quantità di emanazione dell'ordine di grandezza di quella, che, con un calcolo approssimato, potevo prevedere fosse da misurare. E dopo determinata la radioattività dell'acqua termale originale, ho nuovamente posto in *A* la stessa acqua [3], alla temperatura e in quantità perfettamente eguale

[1] Confronta Schmidt e Jentzsch. Phys. Zeit., VII., 1906.

[2] Secondo le misure di Köler (Phys. Zeit., 1907) il coefficiente di solubilità dell'emanazione nell'acqua salata è molto minore che nell'acqua pura.

[3] Questa seconda serie di esperienza fu eseguita in laboratorio.

a quella primitiva. ma privata da tutta l'emanazione che originariamente essa conteneva. Ho quindi messo la soluzione titolata a essa corrispondente di bromuro di radio (avente il volume da 10 a 25 centimetri cubi) in un tubo da saggio (Fig. 3), munito di un tubo di afflusso e di uno di efflusso, ognuno con chiavetta, e ho privato inizialmente tal soluzione da tutta l'emanazione contenutavi. mediante una prolungata ebollizione fatta avvenire mentre la sua tubazione r era unita a un aspiratore di Sprengel. e le chiavette r e s, aperte. A un dato istante ho quindi chiuso r e poi s, ho staccato il tubo da saggio dall'aspiratore, e lo ho intercalato fra la chiavetta R_2 e le pompe P del mio apparecchio, mantenendo la soluzione titolata alla temperatura di circa 90°. Decorsi 8 minuti dall' istante in cui chiusi s e r, ho aperto le due chiavette e ho fatto funzionare esattamente per 2 minuti le pompe ,dopo di che ho nuovamente chiuse s, r. R_1, R_2.

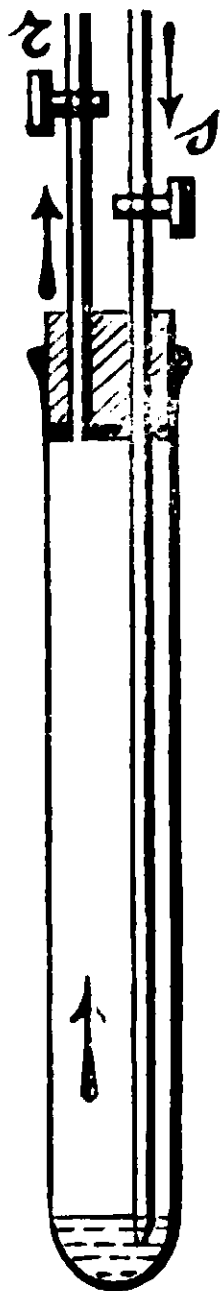



Fig. 3.

In tal modo tutta la emanazione, che nel tempo di 10 minuti primi si è sviluppata nella soluzione di bromuro di radio, è obbligata a gorgogliare attraverso l'acqua minerale in A, e quindi attraversare tutto il rimanente dell'apparechio mescolandosi con l'aria in esso racchiusa, e circolando in modo perfettamente uguale a quello seguito dall'emanazione da dosare. Perciò avviene che si stabilisce tra l'acqua termale, l'emanazione e il gas ambiente, un regime d'equilibrio corrispondente al primitivo. e per il quale il rapporto fra le perdite di carica (riferite a uno stesso istante) causate nell'elettroscopio dalle emanazioni agenti nei due casi, è perfettamente eguale al rapporto fra le quantità totali di emanazioni esistenti negli stessi. Indicando infatti con M la quantità di emanazione effettivamente contenuta nel dato volume V dell'acqua in esame, con W il volume totale occupato dal gas nell'apparecchio, con v quello occupato dal gas nel dispersore e con m la quantità di emanazione che dopo raggiunto l'equilibrio è contenuta in un cm^3 del gas, si ha:

$$M = mW + mKV$$

ove K è il suo coefficiente di solubilità; e quella agente sul dispersore è data da mv.

Nel secondo caso, indicando con M' la quantità di emanazione formatasi nei 10 minuti primi nella soluzione titolata di bromuro di radio, e con m' quella che dopo raggiunto l'equilibrio si trova distribuita in ogni cm^3 del gas, si ha che siccome il coefficiente di solubilità nell'acqua minerale conserva lo stesso valore, e siccome il volume del tubo da saggio è trascurabile rispetto a quello di tutto l'apparecchio, la quantità di emanazione agente sul dispersore è pur espressa da $m'v$ e la quantità totale da

$$M' = m'W + m'KV$$

e quindi, poichè le perdite di carica p e p' ottenute nei due casi (in istanti corrispondenti) sono proporzionali alle quantità di emanazione agenti sul dispersore, si ha dopo trascorso il tempo t dalla immissione della emanazione nella campana:

$$\frac{p}{p'} = \frac{me^{-\lambda t}}{m'e^{-\lambda t}}$$

cioè: $\frac{p}{p'} = \frac{m}{m'}$ e perciò anche $\frac{p}{p'} = \frac{M}{M'}$ come volevasi dimostrare [1].

Essendo quindi noto M si può dedurre M' in valore assoluto.

E' però necessaria un'osservazione relativa all'istante che si deve scegliere per assumere le perdite di carica da comparare. Parrebbe a prima vista (come fanno molti A.) si dovesse sce-

[1] Sul dispersore agiscono in realtà non solo le radiazioni della emanazione, ma pur quelle dell'attività indotta. Siccome però la quantità di attività indotta è (in istanti corrispondenti) proporzionale alla quantità di emanazione originariamente esistente, se si tratta di una sola specie di emanazione vale la formola ora calcolata. Infatti indicando con I il coefficiente di proporzionalità si ha in tal caso:

$$\frac{p}{p'} = \frac{mve^{-\lambda t} + mvI}{m've^{-\lambda t} + m'vI}$$

cioè ancora: $\frac{p}{p'} = \frac{m}{m'}$

gliere l'istante all'origine del tempo e ottenere perciò p e p' per estrapolazione. Ma in tal caso sarebbe necessario di applicare una correzione relativa all'attività indotta nell' apparecchio la quale (all'istante da noi considerato come origine dei tempi) può essere differente nei vari casi per diverse ragioni: velocità differente del gas attivo durante il periodo iniziale di esaurimento dell'acqua. polviscolo radioattivo ecc.

Si potrebbe invece pensare di scegliere l'istante in cui è raggiunto il valore massimo della dispersione, ma sulla grandezza di tal valore hanno azione oltre alle quantità di emanazione presente, nche altre cause occasionali (esistenza di polviscolo, come dimostrò il prof. Vicentini nella memoria citata ecc.). Quindi, per ovviare a tali errori, io ho scelto l'istante che segue di 24 ore l'inizio dell'operazione, poichè il valore della dispersione in esso è certamente indipendente dalle piccole differenze nel modo con cui si è iniziata la radioattivazione della campana, e dai valori singolari del massimo, dal quale esso dista di un tempo sufficientemente ungo.

Le soluzioni titolate di bromuro di radio le preparai, partendo da una soluzione tipo contenente gr. 0,00005 di $RaBr_2$ in 500 cent.^{3} di acqua. Il sale di radio mi venne in tal dose fornito dalla Casa De Lisle di Parigi, la quale, per permettere le manipolazioni, lo vende mescolato intimamente con il bromuro di bario, nelle proporzioni di 0,1 gr. di bromuro di bario per 0,00005 di bromuro di radio.

Esame del residuo dell'evaporazione dell'acqua. — Oltre i gas radioattivi, l'acqua può contenere allo stato di soluzione, o a quello di finissima sospensione, delle sostanze solide radioattive. Ho fatto per ciò evaporare in cassule di vetro di Jena, operando a b. m., due litri di ognuna delle 5 acque esaminate, raccogliendo con cura i residui. e disseccandoli in una stufa. Essi furono esaminati con un sensibilissimo apparecchio, di Spindler e Hoyer, subito dopo la preparazione e dopo un anno dalla stessa.

L'elettroscopio usato per tal misura ha un'unica fogliolina di alluminio con un indice di filo di quarzo. La sua sensibilità è tale che 2 77 divisioni della scala del microscopio corrispondono a un Volt, essendo il potenziale della fogliolina compreso fra 200 e

230 Volt. La capacità elettrostatica dello strumento, è appena di 6 cent.

Esame dei gas sovrastanti le sorgenti. — Per due ragioni ho creduto necessario di eseguire pur lo studio dei gas sovrastanti alle sorgenti. Infatti sia nello stabilimento di Porto d'Ischia, sia in quello di Manzi di Casamicciola, essi si usufruiscono a scopo terapeutico immettendoli entro a delle camerette chiamate stufe. Interessava perciò di conoscere la radioattività (o meglio il contenuto in emanazione) da essi posseduto; ma evidentemente il loro studio avrebbe potuto fornirmi degli indizi pur sulle emanazioni a brevissimo periodo che (se esistono in dosi molto limitate) avrebbero potuto sfuggirmi nella ricerca sui gas contenuti nell'acqua. E in ogni modo avrebbero servito a confermare i precedenti risultati.

Ho perciò toito, dall'apparecchio usato per le acque, il vaso *A* e il suo coperchio B. e al posto di questo (unendolo con un grosso tubo di caucciù) ho innestato un grandissimo imbuto disposto con la sua bocca vicino al pelo dell'acqua nelle sorgenti. Facendo poi agire le due pere P_1 e P_2 ho aspirato l'aria sovrastante le sorgenti entro le campana *C* del dispersore, rinnovandola continuamente per un intervallo di 10 primi allo scopo di spostare praticamente tutta quella primitiva. Chiuse quindi le chiavette R_1 e R_2 ho determinato al solito modo le dispersioni, e la curva di disattivazione del gas e dei suoi prodotti di induzione.

Ma ho pur studiata la attività indotta direttamente dai gas nelle sorgenti, e siccome per la loro speciale disposizione (essendo racchiuse in camere quasi inaccessibili), e per la grandissima umidità dell'ambiente, non fu possibile di attivare dei corpi mantenendoli in loro presenza a elevato potenziale, ho esposto i corpi stessi per più giorni all'azione dei gas sospendendoli senz'altro a pochi centimetri sopra il pelo dell'acqua sorgiva. Invece dei soliti fili, ho perciò usato dei dischi di foglia di piombo, aventi la superficie di 314 centimetri quadrati, i quali si adagiano perfettamente sul piano di ottone che è base alla campana del dispersore, e naturalmente ho studiata in precedenza la loro attività propria.

Usando quindi dello stesso apparecchio dispersore, adoperato per l'esame dei gas estratti dalle acque. ho potuto studiare la curva di disattivazione di questi dischi, la cui radioattività indotta (per

la notevole superficie esposta alla attivazione) fu spesso sufficiente malgrado l'assenza del campo elettrostatico favorente l'attivazione.

II.

Costanti degli apparecchi usati.

Il corpo dispersore è contenuto in una campana cilindrica di ottone, alta 200 mm. e avente il diametro di 245 mm. Esso è costituito da un cilindro di ottone alto 90 mm. e avente il diametro di 85 mm. E' sostenuto da un gambo cilindrico di ottone, che attraversa a forte attrito il sostegno di ebanite innestato nel centro del tetto della campana, e che, esternamente, è difeso con un coperchio dalla polvere, ed è mantenuto asciutto da alcuni pezzetti di sodio disposti in un canaletto praticato sotto al coperchio. Il volume occupato dal corpo dispersore, più il suo gambo, è di 516 centimetri cubi, perciò la capacità netta della campana è di 8904 centimetri cubi. La capacità elettrostatica del solo elettroscopio è di 8,30 cent., è quella di tutto l'apparecchio, cioè dell'elettroscopio più il dispersore disposto nella campana, più il filo d'unione e il coperchio che lo protegge è di 22,3 centimetri. Queste capacità furono da me misurate per confronto diretto con un condensatore campione, costituito da due dischi piani di ottone, di nota area, che si possono disporre paralleli e coassiali a distanze variabili da 6,4 a 2,2 mm., esattamente misurabili con un catetometro. La capacità del campione la calcolai in modo assoluto; e per eliminare le influenze dei fili, che permettono di eseguire la misura della capacità incognita, ho operato nel seguente modo:

Ho caricato il condensatore campione con la differenza di potenziale V, quando (essendo d_1 la distanza fra i dischi) è C_1 la sua capacità. Se c è la capacità del filo, che permette di unirlo alternativamente alla sorgente di elettricità con cui lo si carica, e all'apparecchio di cui si vuol misurare la capacità, esso (più il detto filo) acquista così la carica:

$$Q_1 = (C_1 + c)\,V$$

lasciando quindi cadere, mediante la manovra del gancio g (Fig. 4) eseguita a distanza, il filo c sulla testa dell'elettroscopio, tale carica Q_1 si distribuisce fra le capacità $(C_1 + c)$ e X, e la differenza di

potenziale fra le armature (che è ora misurata dalla deviazione delle foglioline dell'elettroscopio) diminuisce fino al valore V_1 per cui è verificata la relazione

$$Q_1 = (C_1 + e + X)\, V_1$$

Ripetendo le stesse misure quando la distanza fra i piatti del condensatore campione è d_2, e quindi la sua capacità è C_2, si deducono le relazioni analoghe:

$$Q_2 = (C_2 + c)\, V$$
$$Q_2 = (C_2 + c + X)\, V_2$$

eliminando la c fra queste quattro equazioni si deduce la seguente espressione di X:

$$X = \frac{(V - V_1)\,(V - V_2)}{V(V_1 - V_2)}\,(C_1 - C_2)$$

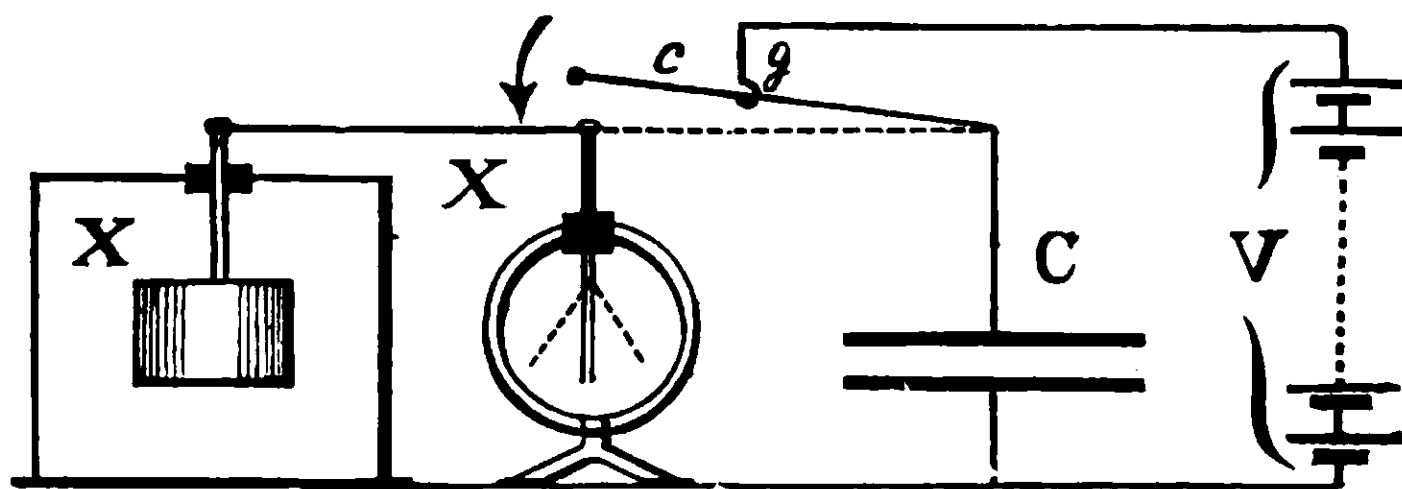



Fig. 4.

la quale permette quindi di misurare X indipendentemente dalla capacità del filo che è necessario per le diverse operazioni di scarica del condensatore e di carica del dispersore; capacità che praticamente è tutt'altro che trascurabile.

L'elettroscopio, da me usato, è del tipo di Elster e Geitel, ma ho adottato, invece della lettura con la scala speculare, quella con un microscopio munito di reticolo diviso. La sensibilità è tale che fra 170 e 280 Volt (che sono i limiti del voltaggio usato) un mm. del reticolo corrisponde a un Volt. E poichè con tale apparecchio è ancora nettamente misurabile un aumento nella perdita di carica di 0,1 Volt al minuto, e poichè 6 *milligrammi secondo* di emanazione di radio (cioè la quantità di emanazione che verrebbe emessa da 6 milligrammi di bromuro di radio, in un minuto secondo di tempo) essendo nelle mie condizioni sperimentali immessi nella campana del dispersore, causano una perdita di poten-

ziale di 23 Volt al minuto primo, la minima quantità di emanazione misurabile è di 0,0261 *milligrammi secondo.*

Ricordo che secondo le recenti misure di Rutherford (1) la quantità di emanazione che sviluppa un milligrammo di radio in un secondo occupa il volume di $1.28.10^{-9}$ millimetri cubi, essendo misurata nelle condizioni normali di temperatura e di pressione; e perciò un milligrammo di bromuro di radio ne produce:

$$1.28.10^{-9}\,\frac{226,5}{386,5} = 0,75.10^{-9}\ \mathrm{mm}^3$$

in un minuto secondo. La quantità minima misurabile con l'apparecchio da me usato occuperebbe perciò $19,5.10^{-12}$ mm. cubi misurati alla pressione di 760 mm. e alla temperatura di 0° c.

III.

Sorgenti di Porto d' Ischia.

Le sorgenti Fornello e Fontana alimentano esclusivamente lo stabilimento balneare appartenente al Comune d' Ischia, e sono comprese nel suo perimetro. Si trovano perciò alla distanza di pochi metri dalla riva del mare, nello sfondo del piccolo bacino che ora costituisce il porto di Ischia, e che fu già il cratere di uno dei più antichi Vulcani dell' Isola.

Le due acque termali escono, probabilmente, dalle fenditure del tufo vulcanico in cui sono scavati i loro pozzetti, e, per i bisogni dello stabilimento, sono quindi aspirate da una pompa a cilindri che le sospinge nelle vasche di deposito e di raffreddamento disposte sopra il tetto dell'edificio. I due pozzi delle sorgenti sono protetti da volte in muratura, e in essi l'acqua ha la profondità di circa un metro; in ogni pozzetto è immersa la pigna e una parte della tubazione della pompa aspirante, e vi si arriva dall'esterno per un stretto cunicolo (lungo circa 4 metri nella sorgente Fornello), che può a mala pena essere percorso da un bagnino. La temperatura dell'ambiente del pozzetto fu da me trovata di 47° *C.*

Nel tetto della sorgente Fornello è praticato un foro, munito di tubazione, corrispondente alla camera della stufa usata per

(1) Phyl. Mag., XVI., 1908.

scopo terapeutico; e in tal camera, continuamente invasa dai vapori che si sviluppano nella sorgente, ho pur eseguito delle misure di ionizzazione dell'aria. Questa evidentemente dipende dalla disintegrazione delle emanazioni radioattive che vi arrivano, e da quella dei loro prodotti (radioattività indotta) che continuamente si depositano e si accumulano sulle pareti.

Nelle sorgenti Fornello e Fontana (come già notò il Prof. Rebuffat) non si nota alcun sviluppo di gas, cosicchè le misure della radioattività, dovettero venire eseguite su quello che si può estrarre dall'acqua termale usando il metodo prima descritto.

La costituzione chimica delle acque Fornello e Fontana fu recentemente determinata dal Prof. Orazio Rebuffat (1), alla cui pubblicazione io mi riferisco. Egli trovò che in ambo le acque oltre a poco gas disciolto (azoto, anidride carbonica e pochissimo ossigeno) sono contenuti, in notevole quantità, gli elementi metallici: calcio, magnesio, sodio, potassio, e i radicali degli acidi: silicico, solforico, cloridrico, carbonico; in piccola quantità gli elementi metallici: ferro, alluminio, e i radicali degli acidi: arsenico, nitrico, bromidrico; e in tracce: gli elementi metallici: litio, bario, stronzio; e i radicali degli acidi nitroso e iodidrico.

La temperatura massima determinata dal Prof. Rebuffat nei primi giorni dell'agosto 1889, fu di 52° per la sorgente Fornello e di 54° per la Fontana, io, alla fine del settembre 1907, ho trovato 50,5° per la Fornello, 51,5° per la Fontana e 55° per l'acqua della vasca della Fangaia

ACQUA DELLA SORGENTE FORNELLO (2)

Ho eseguite (dopo le esperienze preliminari) due misure definitive. una con 2190 cm^3 di acqua presa dalla sorgente e messa nel vaso *A* alla temperatura di 50,5°, e una con 2400° cm^3 di acqua nelle stesse condizioni. Le perdite iniziali (ottenute per estrapolazione) riferite a un litro di acqua, furono in media di 3,52 volt al

(1) Acqua delle terme di Fornello e Fontana in Porto d'Ischia. Relazione dell'Analisi chimica, Napoli, 1900.

(2) L'acqua di questa sorgente fu già esaminata nei 1905 dal Prof. C. Engler usufruendo del suo apparecchio, e ottenendo un risultato che è dello stesso ordine di grandezza di quello a cui io sono arrivato. (Sitzunsberichte d. Naturwissensch. Verein. Karlsruhe, IX, 1905).

minuto primo: quelle corrispondenti al massimo della dispersione furono 7,7 volt minuto.

La curva di disintegrazione della attività indotta sulle pareti dell'apparecchio dispersore fu dedotta da una esperienza nella quale l'attivazione della campana durò 3 ore e 20 minuti: essa è disegnata nella figura 5; e le corrispondono i valori:

Tempo			Perdita di carica	
4 minuti primi		. . . . .	6,2 volt	minuto
7	»	»	5,4	»
8	»	»	4,6	»
12	»	»	4,0	»
18	»	»	4,3	»
23	»	»	4,5	»
28	»	»	4,3	»
35	»	»	4,1	»
42	»	»	3,5	»
57	»	»	2,5	»
80	»	»	1,3	»
100	»	»	1,3	»
150	»	»	0,9	»
220	»	»	0,5	»
330	»	»	0,3	»
480	»	»	0,2	»

Tal curva si può suddividere in quattro parti di cui le prime tre sono comprese nella figura. Nella prima, che comprende il tratto fra le ascisse 0 e 10 primi, la pendenza è fortissima e il periodo nel quale l'attività del deposito si riduce alla metà è di circa 9 primi. Nella seconda parte (compresa fra le ascisse 10 e 30 primi) la curva di dispersione presenta un flesso passando per un minimo e un massimo relativi: il massimo compare a circa 25 primi dall'istante iniziale della misura. Nella terza parte, che arriva fino alla ascissa 80 primi, la curva ha andamento logaritmico con il semiperiodo di 27 primi. Il suo andamento è perciò (entro agli errori sperimentali), fino a tal punto, simile [1] a quello ca-

[1] In realtà colpisce nel secondo periodo la variazione notevole di attività nell'intorno del flesso (fra il minimo e il massimo), variazione che non si presenta dello stesso ordine nelle misure di Miss Brooks (Rutherford loc. cit.

ratteristico della curva di disintegrazione della attività indotta dall'emanazione di radio, esaminata dopo una breve esposizione rispetto ai raggi α, β, γ; e fu appunto da questo andamento che Rutherford ([2]) dedusse la esistenza delle tre specie attive (radio *A*, *B*, *C*) derivanti con successione continua dalla disintegrazione dell'emanazione. A queste specie attive corrisponde: per il radio *A* il semiperiodo di 3 minuti primi e per il *C* di 28 minuti primi Il radio *B* emette raggi di piccolissimo potere ionizzante (δ) e ha il semiperiodo di 21 primi.

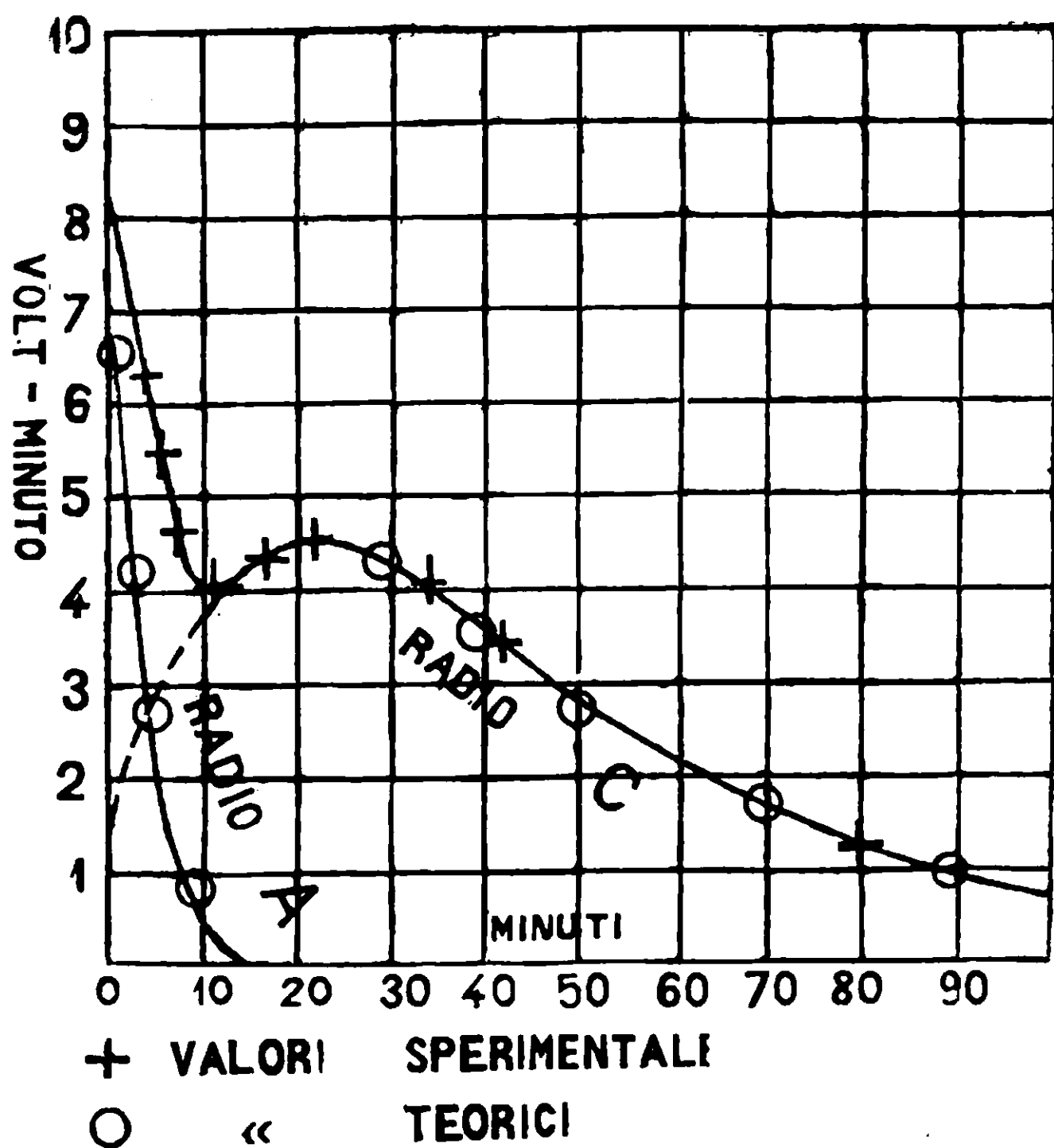



FIG. 5.

Quindi noi, osservando la somiglianza delle due curve e la coincidenza fra i semiperiodi del terzo tratto della nostra curva

pag. 307). È tuttavia da notare che in parte ciò può dipendere dall'aver Miss Brooks esaminata l'azione dei soli raggi α mentre nelle mie esperienze agiscono anche i raggi β e γ che sono inoltre emessi dal radio *C*, e poichè ne aumentano l'attività e innalzano la curva di dispersione a esso corrispondente. Appare tuttavia singolare, e degno di studio, un tale andamento che mi si presentò costantemente in tutte le esperienze su queste acque termali

([2]) Rutherford: Radioactivity-Cambridge 1905 pag. 340 e seguenti.

sperimentale e di quella che compete al radio *C*, possiamo dedurre con sicurezza che nel gas disciolto nell'acqua della sorgente Fornello è contenuta emanazione di radio.

Nella figura ho pure riportato, per maggiore evidenza, i valori teorici che si calcolano per la disintegrazione del radio *C* ; questi si sovrappongono quasi esattamente al terzo periodo della curva sperimentale. E' invece evidente che i valori teorici corrispondenti all'attività del radio *A*. non possono sovrapporsi al primo periodo della curva, poichè nel tempo che gli corrisponde il deposito attivo comprende anche il radio *C* proveniente dalla disintegrazione del radio *A* e del radio *B*, che furono alla loro volta generati in tutto il tempo (precedente alla presente misura) in cui l'emanazione soggiornò nel recipiente.

Il quarto periodo va dalla ascissa 100 primi in poi, ed è caratterizzato da una minor pendenza della curva, il cui semiperiodo, staccandosi notevolmente da quello del radio C, diventa dapprincipio dell'ordine di 60 minuti primi e cresce quindi fino a diventar di parecchie ore.

Volendo studiare questo tratto della curva si deve anzitutto notare la piccolezza della dispersione misurata, per cui è grandissimo l'errore relativo che si può compiere nelle misure che gli corrispondono; ma tuttavia l' andamento costante dei risultati, mi condusse a ricercare le cause per cui un tal tratto esiste, non potendo ammettere che la deviazione dai valori teorici corrispondenti al radio C, sia soltanto da ascriversi (in esso) a errori sperimentali.

Fra queste cause sono specialmente notevoli le seguenti :

1.ª Per ragioni ignote (e probabilmente per la variazione dello stato igrometrico dell'ambiente della campana, e quindi della resistenza superficiale dell'isolante che sostiene il dispersore) può, nel periodo della misura, essere cresciuta la dispersione naturale. Tale aumento può avere un'azione sensibile soltanto quando la dispersione è discesa a valori assai piccoli.

Ma delle esperienze da me eseguite con acqua calda e bollita, (e priva perciò di emanazioni radioattive) operando l'insufflazione dell'aria al solito modo, mi condussero a escludere quasi completamente una tal causa di errore.

2.ª Lo svuotamento della campana del dispersore, dalla emanazione in esso contenuta prima dell'inizio delle misure di attività indotta, fu incompleto; la poca emanazione rimasta fa quindi aumentare la dispersione e, evidentemente, si rende molto sensibile la sua azione quando è piccola la dispersione totale (cioè verso la fine della curva).

Una tal causa di errore esiste certamente anche nel nostro caso, poichè è materialmente impossibile (dovendo operare con grande rapidità) di ricambiare completamente l'aria della campana, togliendo anche l'emanazione aderente alle sue pareti e a quelle del dispersore; ma è da escludere che ad essa sola (nel mio caso) sia dovuta la pendenza anomala del quarto periodo, poichè me ne assicurai con esperienze di controllo.

3.ª E infine è da considerare la eventuale presenza di traccie di emanazione di torio nell'acqua termale.

Se tale emanazione esiste, essa viene infatti certamente estratta assieme a quella di radio; e poichè essa si disintegra con enorme rapidità, può non essere praticamente possibile, nelle condizioni speciali dello sperimento, di rilevarne la presenza esaminando la curva di attivazione della campana [1].

L'attività da essa indotta sulle pareti della campana e del dispersore deve però dar origine a una dispersione che si somma a quella causata dall'attività indotta dalla emazione di radio, e tale dispersione suppletiva deve variare secondo una legge crescente dal valore zero, fino a un massimo (che appare dopo circa 3 ore e 40' dalla immissione della emazione nella campana); e quindi discendente con il semiperiodo (rispetto a cui è quasi trascurabile quello del radio C) di 11 ore. La presenza di questa attività indotta deve quindi svelarsi solamente quando è divenuta piccolissima la dispersione causata dal radio C.

[1] Schmidt (Phys. Zeit., VII, 1906) ha trovato in alcune acque termali della Germania la presenza contemporanea di emanazione di radio e di emanazione di torio; e ha svelato la seconda studiando nel periodo iniziale la curva di attivazione della campana e del dispersore.

Si osserva infatti in tal caso, un rapido decremento iniziale della dispersione susseguita dal solito incremento; nelle mie esperienze invece ciò non si può notare poichè è forse troppo piccola la quantità di emanazione di torio che è presente.

Ma disgraziatamente gli errori sperimentali, inevitabili nella regione estrema, non concedono di determinare con precisione il semiperiodo dell'ultimo tratto della curva. Tuttavia il suo esame limitato fra l'ascissa 200 primi (nella quale nel mio caso dovrebbe esser divenuta sensibilmente ulla l'azione del radio C) e l'ascissa 480 primi, dimostra che tal semiperiodo è dell'ordine di 10 ore e quindi non troppo differente da quello del torio A ([1]).

Per far maggiormente risaltare la concordanza della terza ipotesi con i dati sperimentali, ho disegnata la figura 6, nella quale son rappresentate la curva sperimentale di dispersione in tal ul-

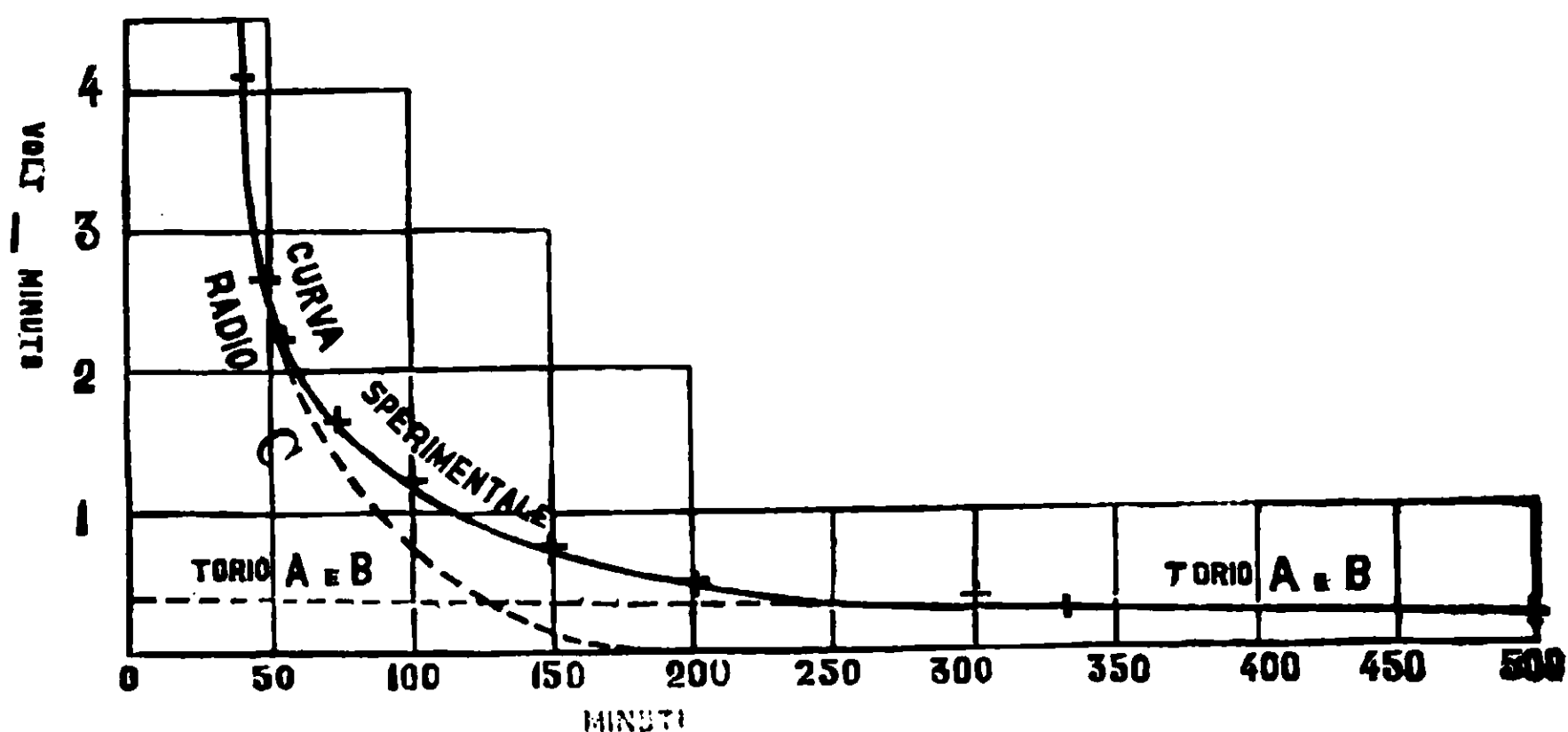



Fig. 6.

timo periodo, e quelle teoriche del radio C e del torio A e B, il tutto in una scala che fa maggiormente notare la deviazione della prima dalla seconda, e la sua concordanza con la terza.

Nella figura ho inoltre estrapolata la curva del torio A fino all'origine dei tempi; questa; distando di tre ore e 20 primi dalla immissione delle emanazioni nella campana, precede di poco il

([1]) È noto che il torio *A* non emette che raggi δ il cui potere ionizzante è debolissimo, e che i raggi α (di cui è massima l'attività) sono invece emessi dal torio *B* che si produce con la disgregazione del primo.

Siccome però al torio *B* corrisponde il semiperiodo di 60 secondi (trascurabile rispetto a quello del torio *A* che è di 11 ore) avviene che il semiperiodo della curva di dispersione originata dall'attività indotta dall'emanazione di torio coincide (dopo raggiunto il valor massimo succennato) con quella del torio *A*.

valor massimo (che si presenta a 3 ore e 40') che è caratteristico nella dispersione data dalla attività indotta del torio.

La misura quantitativa della emanazione di radio fu (come già dissi) eseguita confrontando l'attività della emanazione in esame dopo 24 ore da che fu racchiusa nella campana, con l'attività della emanazione (esaminata nelle stesse condizioni) prodotta in dieci minuti primi da una soluzione contenente gr. 0,0000005 di bromuro di radio.

Questo metodo (esatto nella assenza della emanazione di torio) è pur valido nel caso attuale, poichè il contributo che può portare alla dispersione da noi misurata la attività indetta dall'emanazione di torio all'epoca della misura (e cioè 24 ore dopo l'immissione della emanazione nella campana), è certamente (nelle attuali condizioni) inferiore a 0,1 volt al minuto e cioè a circa uno per cento del valore totale che viene misurato.

Tenendo tuttavia conto di tal dispersione suppletiva, e sottraendola da quella misurata, ho dedotto che la quantità di emanazione di radio, che è contenuta in un litro di acqua Fornello, è di 1,09 mmg. secondo.

Studiando la disintegrazione dell'emanazione contenuta in quest'acqua termale, mantenendola racchiusa nell'interno della campana del dispersore per un periodo di 72 ore, ho trovato una curva che si sovrappone esattamente (dopo il periodo iniziale) [1] a quella sperimentale che ho dedotto con lo stesso apparecchio, usando l'emanazione emessa dalla suaccennata soluzione di bromuro di radio.

Disco attivato nella sorgente Fornello. — Il disco di piombo vi fu lasciato 72 ore consecutive; esso non presentava, prima dell'esposizione, nessuna attività apprezzabile, ma appena tolto dalla sorgente e asciugato (comprimendolo fra carta bibula) si mostrò

[1] In tutte le curve di attivazione della campana e della successiva disintegrazione dell'emanazione attivante, io ho (in queste misure) sempre osservato delle divergenze dai valori teorici, e delle gravi incertezze sperimentali nel primo periodo (di circa 10 ore) di attivazione.
Divergenze simili furono già osservate dal Prof. G. Vicentini nel suo studio sui gas di Abano; e da lui attribuite alla presenza di polviscolo.
È difficile (ma non impossibile) di ammettere pur nelle mie esperienze una causa consimile: io però mi propongo di ritornar presto su tale argomento.

attivo, e fu determinata la seguente curva di disattivazione contando il tempo dall'istante in cui fu tolto dalla sorgente.

Tempo		Perdita di carica
4 primi	. . . .	0,80 volt minuto
6 »	. . . .	0,55 » »
8 »	. . . .	0,30 » »
13 »	. . . .	0,26 » »
21 »	. . . .	0,25 » »
33 »	. . . .	0,17 » »
49 »	. . . .	0,10 » »

Disegnando la curva corrispondente, Fig. 7, si trova in essa la esistenza di tre periodi con l'andamento simile a quello carat-

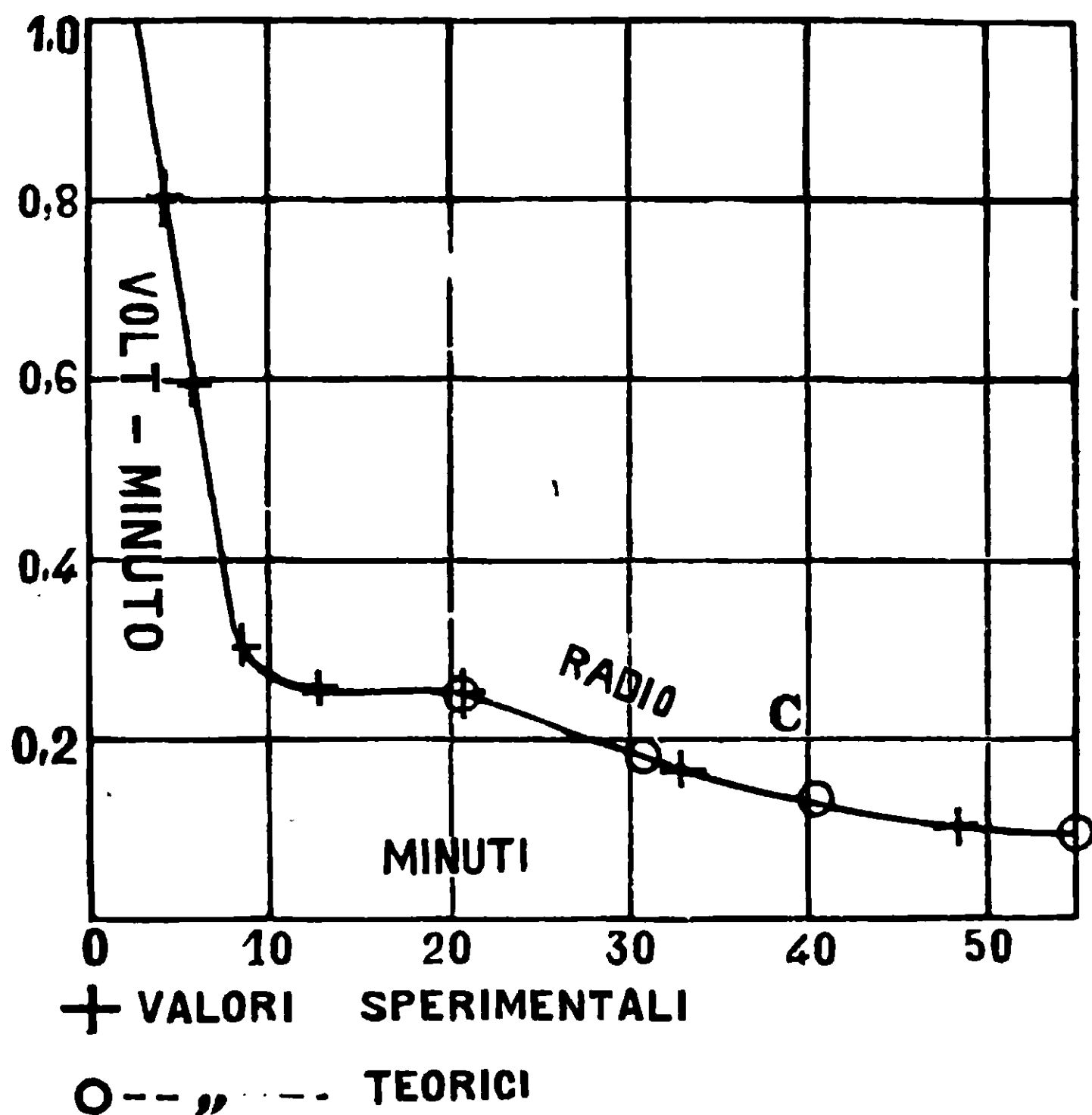



Fig. 7.

teristico dell'attività indotta dal radio durante una discreta esposizione. Questa curva permette quindi non solo di confermare la esistenza di vera emanazione di radio nell'atmosfera della sorgente Fornello, ma permette anche di escludere che vi sia contenuta in

discreta quantità la emanazione di torio. Se infatti ciò fosse, il disco avrebbe dovuto, durante l'esposizione ai vapori della sorgente, caricarsi di torio *A* (privo di raggi α o perciò di debole potere ionizzante) e di torio *B* proveniente dalla disintegrazione del primo. Alla azione di ionizzazione del deposito dell'emanazione di radio, avrebbe dovuto sommarsi così quella dovuta al torio *B* di cui è notevole l'attività. E' perciò l'andamento della curva di disattivazione sarebbe diventato differente da quello trovato. Un tal risultato non contrasta però con quello a cui sono arrivato studiando il quarto periodo della curva di disattivazione dell'attività indotta dai gas estratti dall'acqua, anche perchè per la grande velocità con cui si disintegra la emanazione di torio e per la piccola portata della sorgente, deve risultare enormemente piccola la quantità di emanazione di torio sussistente nel gas che sovrasta la sorgente, gas nel quale fu effettuata la radioattivazione del disco. Cosa che mi fu inoltre confermata dall'esame diretto di questi gas.

Gas e vapori sovrastanti la sorgente Fornello. — Con il metodo descritto ho riempito dei gas sovrastanti alia sorgente Fornello la campana del dispersore, e ho ottenuto così la dispersione iniziale: 1.55 volt al minuto. Si calcola quindi che negli 8904 cmc. di gas racchiusi nel dispersore sono contenuti 0,40 milligrammi secondo di emanazione di radio, cioè 0,045 mmg. s. di emanazione di radio per litro.

Che anche in questi gas sia contenuta (sensibilmente) sola emanazione di radio, ma punta emanazione di torio, si deduce esaminando la curva di disattivazione della radioattività indotta sulle pareti del dispersore. Essa presenta infatti soltanto tre periodi corrispondenti ai primi tre osservati studiando il gas estratto dall'acqua Fornello. E il terzo di questi, coincide perfettamente con quello teorico caratteristico del radio C.

I valori della dispersione dovuta alla radioattività indotta da questi gas dopo il loro soggiorno di 4 ore e 42' nella campana del dispersore sono:

Tempo			Dispersione		
10,5	minuti	primi . . .	1,17	volt	minuto
15,5	»	»	0,75	»	»
20,5	»	»	0,71	»	»
25,5	»	»	0.75	»	»
30.5	»	»	0.77	»	»
35.5	»	»	0,61	»	»
40.5	»	»	0,41	»	»
50.5	»	»	0.40	»	»
68	»	»	0.27	»	»
99	»	»	0,11	»	»

La curva corrispondente è disegnata nella figura 8.

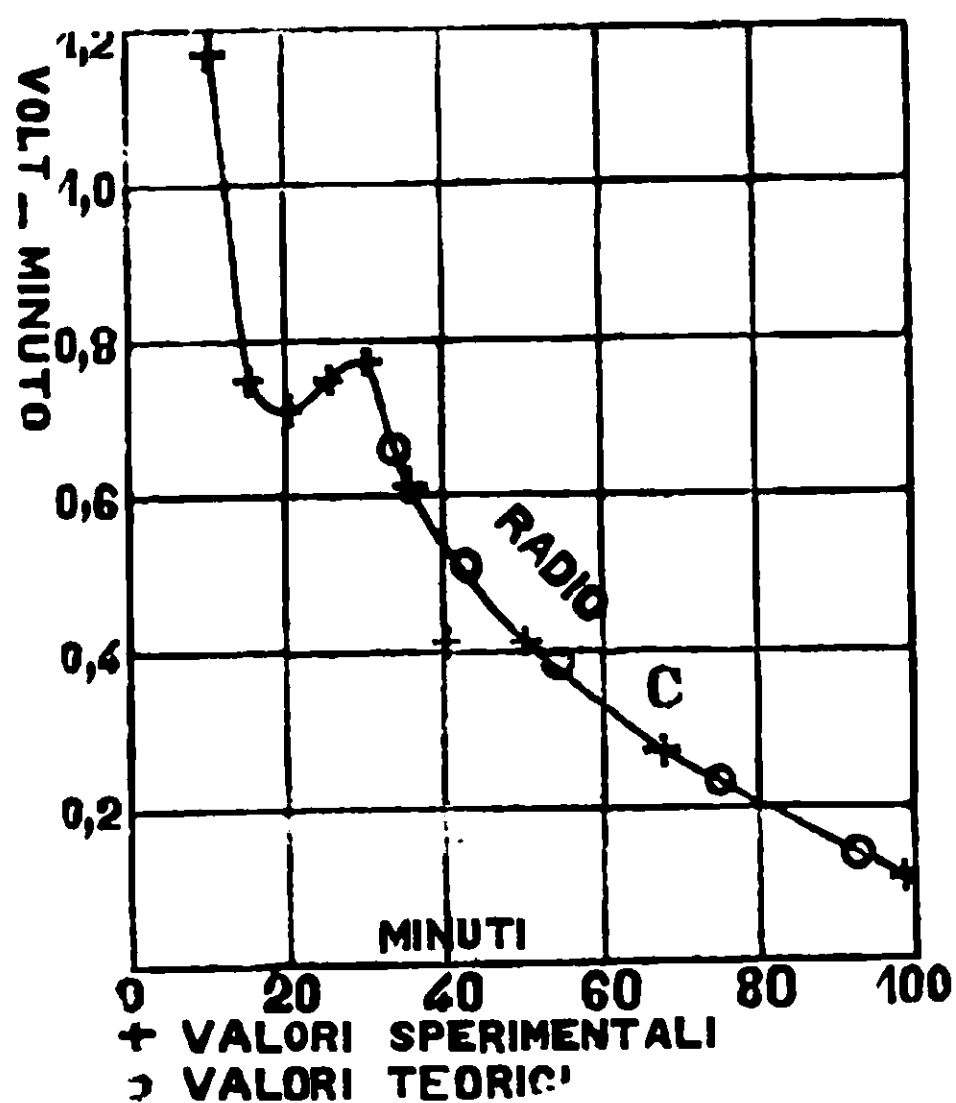



Fig. 8.

Sostanze solide disciolte o sospese nell'acqua Fornello. — Secondo l'analisi del Prof. O. Rebuffat, il residuo solido a 100° di un litro di quest'acqua pesa grammi 6.9865 e a 180° gr. 6,9840. Io ne evaporai due litri, e il residuo essiccato a 180° si mostrò completamente inattivo, tanto appena preparato, quanto un anno dopo la preparazione (¹).

(¹) Completamente inattivi si mostrarono pure gr. 6,250 dei sali che si ottengono facendo concentrare al sole tale acqua termale.

E' perciò escluso che nell'acqua Fornello sieno disciolte o sospese delle sostanze solide radioattive.

Acqua della sorgente Fontana.

Ne furono usati 2210 cm³ raccolti nell'apparecchio di aereazione alla temperatura di 51°,5; e dopo aereata l'acqua nel solito modo, si trovò una dispersione iniziale di 3,80 volt minuto per litro di acqua, e la perdita massima di 7,5 volt minuto. La curva di disintegrazione dell'emanazione, e quella di disattivazione della campana del dispersore, descritta dopo il soggiorno di tre ore della emanazione nella campana, sono perfettamente simili a quelle ottenute con l'acqua Fornello, e, poichè presentano anche numericamente le medesime particolarità, fanno concludere che nell'acqua Fontana è inclusa emanazione di radio. Ciò posto, per il confronto diretto con la emanazione emessa dalla soluzione titolata di bromuro di radio, già usata per l'acqua Fornello, si deduce che in un litro di acqua Fontana sono contenuti 1,18 milligrammi secondo di emanazione di radio. Anche in tal caso si ha però un indizio di esistenza dell'emanazione di torio esaminando l'attività indotta dal gas disciolto nell'acqua, nel suo terzo e quarto periodo.

I valori sperimentali sono i seguenti:

Tempo	Dispersione
6 minuti primi	14,5 volt-minuto
11 » »	9,5 » »
14 » »	8,5 » »
19 » »	7,5 » »
22 » »	6,6 » »
25 » »	6,7 » »
34 » »	6.5 » »
36 » »	6,0 » »
42 » »	5.2 » »
50 » »	4,6 » »
64 » »	3,4 » »
85 » »	2,5 » »
120 » »	1,5 » »

e nella figura 9, per far maggiormente risaltare lo scarto con i

valori teorici corrispondenti al radio C, ho disegnato la curva corrispondente.

Come già nel caso dell'acqua Fornello, non è però possibile di dedurre con precisione la quantità di emanazione di torio che è contenuta in tal acqua termale appena essa esce dal tufo; ma, osservando il rapporto fra le attività indotte da tale emanazione e da quella di radio all'inizio della sopracitata esperienza, si può ammettere ragionevolmente che nell'acqua Fontana è contenuta l'emanazione di torio circa nella stessa quantità che nell'acqua Fornello.

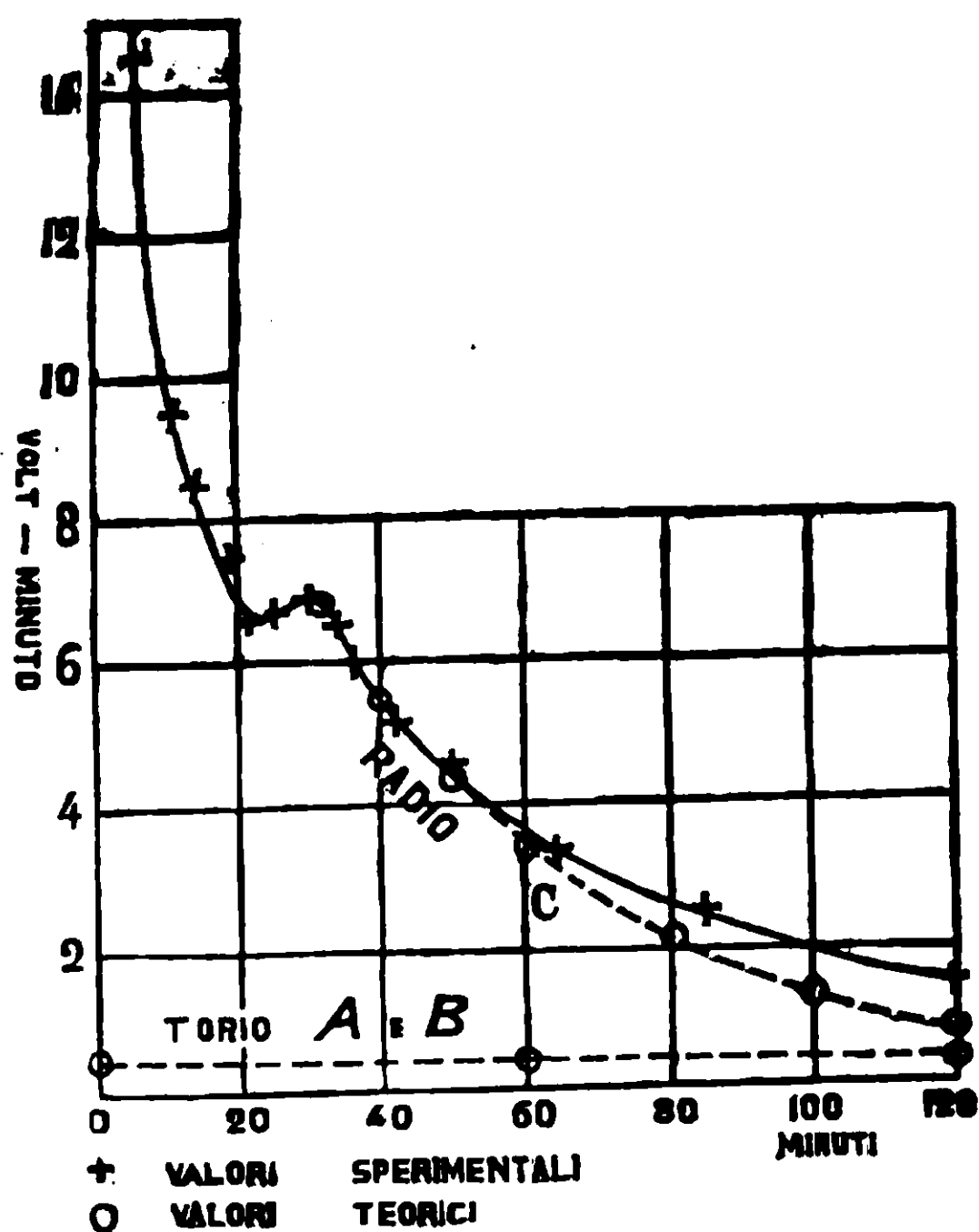



FIG. 9.

Cosa evidente data la probabile comunanza di origine delle due sorgenti.

Le osservazioni relative ai gas sovrastanti a tale sorgente furono omesse sia per la difficoltà della raccolta, sia perchè essi non sono usati a scopo terapeutico.

Esame delle sostanze solide disciolte o sospese nell'acqua Fontana. — Poichè ho trovato che l'acqua Fontana (come già la Fornello) perde completamente la sua attività dopo alcuni giorni

dalla presa, è escluso che in essa sieno contenute sostanze capaci di generare emanazioni radioattive. Tuttavia, per esaminare i residui dell'evaporazione, ho operato su due litri di acqua che, tirati a secco e asciugati in stufa a 180°, diedero un residuo completamente inattivo, tanto appena preparato, quanto un anno dopo la preparazione. Secondo l'analisi del Prof. O. Rebuffat un litro di quest'acqua dà un residuo solido a 100° del peso di gr. 7,8020 e a 180° del peso di gr. 7,7840.

Acqua della Fangaia di Porto d' Ischia.

Ne furono usati 2150 cmc. raccolti nel bacino della fangaia dove l'acqua è più limpida e calma. Essi furono esaminati alla temperatura di 54,5° C. Si trovò così la dispersione iniziale riferita a un litro di acqua di 4,11 volt al minuto Anche per i gas estratti da quest'acqua le curve di disintegrazione della emanazione, e di disattivazione della campana hanno andamento perfettamente simile alle precedenti. La quantità di emanazione di radio contenuta in un litro di quest'acqua è quindi di 1.26 milligrammi secondo.

I valori della dispersione causati dalla attività indotta sulle pareti della campana e del dispersore sono i seguenti:

Tempo	Dispersione
6 minuti primi	5.0 Volt minuto
7 » »	4,7 » »
9 » »	4,5 » »
13 » »	3,6 » »
19 » »	2.5 » »
30 » »	2,2 » »
39 » »	2,1 » »
43 » »	1,9 » »
47 » »	1.6 » »
58 » »	1.5 » »
66 »	1.2 » »
104 » »	0,7 » »
131 » »	0,5 » »

Disco attivato nei vapori della fangaia. — Fu disposto nella fangaia al disopra del pelo dell'acqua il solito disco di piombo, e vi fu lasciato 5 giorni; dopo asciugato ne fu determinata la curva

di disattivazione, la quale fu perfettamente simile a quella ottenuta con lo stesso disco dopo esposto ai vapori della sorgente Fornello. Questa curva conferma l'esistenza dell'emanazione di radio e permette di escludere che vi sia contenuta in notevole quantità l'emanazione di torio.

Gas e vapori della fangaia. — La fangaia fu mantenuta chiusa per 12 ore e fu quindi estratto il gas dall'angolo più caldo. Esso fu esaminato 3 minuti dopo la presa e si trovò la dispersione iniziale di 1,10 volt minuto, valore prossimo [1] a quello ottenuto per l'aria soprastante alla sorgente Fornello. Le curve di disintegrazione mostrano ancora le solite caratteristiche.

Acqua dello stabilimento militare di Porto d'Ischia.

La sorgente di cui usufruisce il R.° Stabilimento Balneario di Porto d'Ischia, si trova più lontana dalla riva del mare delle sorgenti Fornello e Fontana, ma appartiene evidentemente al medesimo bacino acquifero sebbene abbia una temperatura un po' superiore, e, secondo l'analisi del Prof. Rebuffat, contenga in loro confronto più cloruri e meno silicati e carbonati. Furono fatte due esperienze, una con 2530 cm^3 raccolti alla temperatura di 54° e un'altra con 2570 cm^3 raccolti e sperimentati alla temperatura di 54,5. Si trovò così la dispersione iniziale di 3,60 volt minuto, che è del medesimo ordine di grandezza di quella ottenuta per le acque dello stabilimento Comunale [2].

IV.

Acque Manzi di Casamicciola.

Le sorgenti esaminate furono 3, e cioè quella principale che è situata nell'interno dello stabilimento Manzi (detta Gurgitello Mami) e quelle situate nelle due grotticelle all'ingresso della Valle Tamburo. E siccome in queste grotte (e specialmente in

(1) La differenza in meno è probabilmente dovuta al fatto che l'ambiente della fangaia è molto più vasto di quello del pozzo ove trovasi la sorgente Fornello; e sono molto maggiori gli scambi di aria coll'esterno.

(2) È da notare che quest'acqua non fu raccolta nel pozzetto della sorgente, ma bensì dalla tubazione della pompa, all'orifizio del suo scarico nelle vasche di raffreddamento.

quella ove è situato il termometro registratore del R.° Osservatorio geodinamico di Casamicciola) si osservano abbondanti concrezioni calcari, ne esaminai pur di esse parecchi campioni dopo di averle accuratamente disseccate e polverizzate.

Sorgente del Gurgitello Manzi [1].

La temperatura di questa sorgente all'epoca della misura, e cioè nei primi giorni dell'ottobre 1907, fu da me trovata di 59°. Secondo l'analisi del prof. S. Zinno [2] la sua acqua contiene in notevole quantità gli elementi metallici: sodio, calcio, potassio, magnesio, ferro, e i radicali degli acidi: carbonico, cloridrico, solforico, silicico; e in piccola quantità gli elementi metallici: litio, alluminio, manganese, e i radicali degli acidi: iodidrico bromidrico, nitrico, nitroso e arsenico. Anche in questa sorgente non si nota alcun sviluppo di gas e quindi le misure furono condotte in modo perfettamente simile alle precedenti.

Furono perciò eseguite 3 esperienze, una con 2230 cm³ di acqua. l'altra con 2070 e la terza con 2300. Aereata l'acqua, si trovò concordemente la perdita iniziale 0,49 volt al minuto per litro di acqua.

E sia per le curve di disattivazione della campana e del dispersore, sia per quelle di disintegrazione dell'emanazione, furono trovati andamenti simili a quelli osservati per le acque di Porto d'Ischia. Cosicchè anche in questo caso si deve concludere per la presenza di emanazione di radio.

I valori ottenuti per la disattivazione della campana e del dispersore dopo 225 minuti di soggiorno della emanazione nella campana sono:

(1) L'acqua di questa sorgente fu esaminata nel 1905 dal Prof. C. Engler ottenendo un risultato (espresso in unità Mache) notevolmente maggiore a quello al quale io sono arrivato, e che più volte ho confermato.

(2) Ho dedotto tali dati dalla memoria del Prof. A. Oglialoro: Analisi dell'Acqua Belliazzi ecc. (Atti della R. Accademia delle Scienze. Napoli IX, Serie 2. N. 7) ove essi sono riportati.

Tempo			Dispersione		
5	minuti	primi	1.1	Volt	minuto
8	»	»	0,9	»	»
13	»	»	0,6	»	»
20	»	»	0.55	»	»
26	»	»	0,60	»	»
39	»	»	0.44	»	»
44	»	»	0.30	»	»
69	»	»	0.20	»	»

Nella fig. 10 è rappresentata la curva che ho con essi costruita, ed è notevole che nel terzo periodo essa coincide perfettamente con quella teorica del radio C.

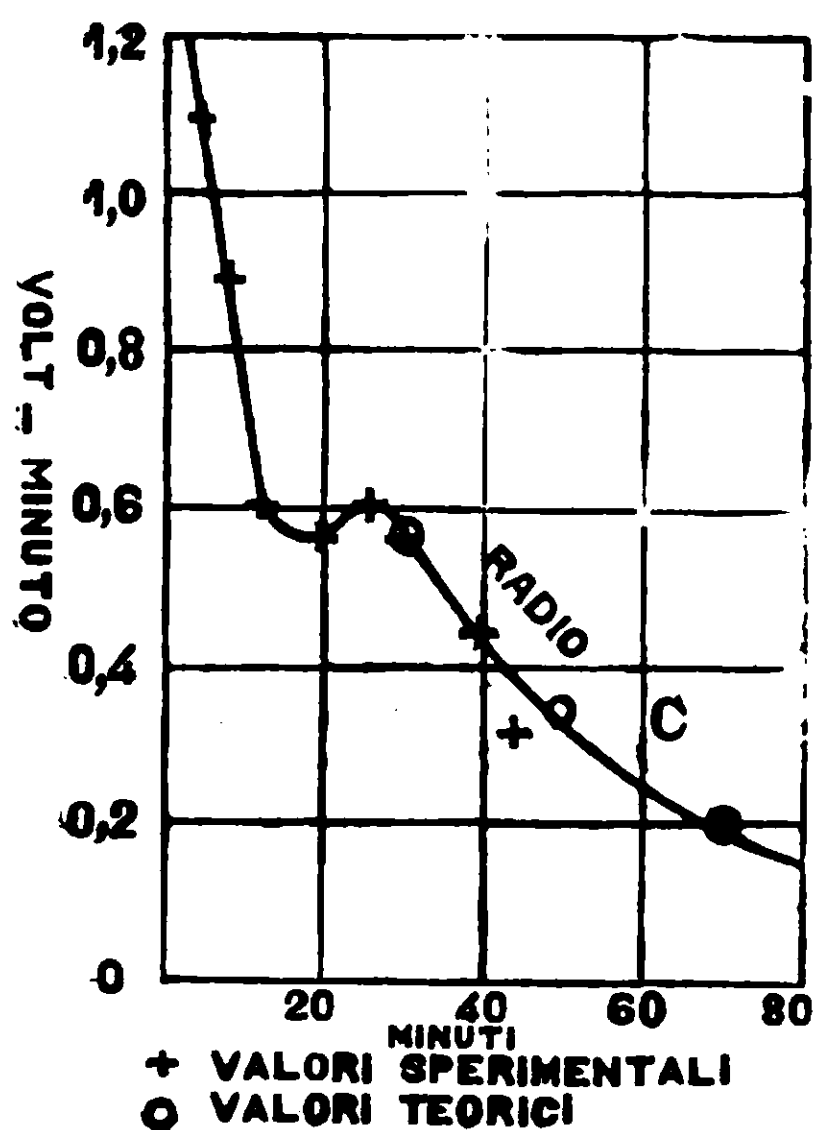



FIG. 10.

Ma la piccolezza del fenomeno radioattivo, non permette però ora di concludere sulla presenza dell'emanazione di torio, la quale (se esiste) deve tuttavia trovarsi in quantità piccolissima, e certamente di un ordine molto minore di quella del radio.

Considerando tutta l'emanazione come appartenente al radio, per confronto con quella emessa in 10 minuti primi da una soluzione contenente gr. 0.00000005 di bromuro di radio, si deduce che in un litro di quest'acqua ne sono contenuti 0.150 milligrammi secondo.

La debole radioattività non mi ha permesso di ottenere, una sufficiente attivazione del disco di piombo dianzi usato; cosicchè non fu possibile di dedurre con esso, alcun risultato sicuro.

Esame dei gas e vapori sovrastanti alla sorgente. Estratti questi gas col solito metodo, essi mostrarono l'attività iniziale di 0.33 Volt al minuto, per cui un litro contiene 0,0096 milligrammi secondo di emanazione di radio, supposto che tutta l'attività sia da essa generata. Anche per questi gas il comportamento, rispetto alla disintegrazione dell'emanazione e alla disattivazione del dispersore, fu simile ai precedenti.

Sostanze saline disciolte o sospese nell'acqua del Gurgitello Manzi. Furono evaporati circa due litri di acqua e il residuo disseccato a 180° si mostrò completamente inattivo, tanto appena preparato, quanto un anno dopo; e pure inattiva si mostrò l'aria gorgogliata nell'acqua 30 giorni dopo la sua raccolta. Anche in tal caso è quindi da escludere l'esistenza di sostanze saline radioattive disciolte o sospese. Secondo la citata analisi del Prof. S. Zinno, un litro di quest'acqua dà a 180° uu residuo solido del peso di gr. 5,0423.

Acqua della Grotta Manzi I.

Quest'acqua, di cui manca finora un'analisi chimica, esce dal fondo della grotta ohe è situata alla sinistra di chi guarda la montagna, e ivi è trattenuta mediante un bacino artificiale in muratura; la sua temperatura fu da me trovata di 84° C. Ne ho esaminata una volta 2505 cm^3 e un'altra 2450 cm^3.

La radioattività iniziale del gas, che da essa ho estratto nel solito modo, fu così trovata di 0,09 Volt al minuto riferiti a un litro d'acqua. Una così debole attività (che fa classificare questa acqua fra le meno radioattive oggidì conosciute) non ha permesso lo studio delle caratteristiche della radioattività indotta sulle pareti del dispersore o sul disco di piombo posto nella sorgente.

Il periodo di disintegrazione, dell'emanazione appare tuttavia coincidere sensibilmente con quello dell'emanazione di radio; e supposto quindi tutta la sua attività dovuta a tale emanazione un litro di acqua ne conterrebbe appena 0,026 milligrammi secondo.

I sali ottenuti dall'evaporazione di due litri di quest'acqua non mostrarono alcuna attività, nè appena preparati, nè dopo un

anno dalla preparazione; e pur completamente inattivi, si mostrarono gr. 10.25 di incrostazioni calcaree (finemente polverizzate) raccolte nella grotta della sorgente.

Acqua della Grotta Manzi II.

Quest'acqua sgorga in piccola quantità dalla parete della grotta, uscendo da una fenditura vicina al termo-registratore del R.° Osservatorio Geodinamico di Ischia.

Ne ho esaminati 2300 cmc. raccolti alla temperatura di 52° C. e, operando al solito modo, trovai la perdita iniziale di 0.04 Volt al minuto riferiti a un litro d'acqua. La curva di disintegrazione è sensibilmente simile a quella del radio, e quindi, supposta tutta l'attività dovuta a emanazione di radio, un litro di quest'acqua ne conterebbe 0,0124 milligrammi secondo.

Anche per quest'acqua, in causa della piccolissima radioattività (ancor minore della precedente), non fu possibile di studiare le curve di disintegrazione dell'attività indotta sulle pareti del dispersore e sul disco di piombo.

Il residuo dell'evaporazione di due litri diseccato a 180° C., e le incrostazioni calcaree raccolte nella grotta, si mostrarono completamente inattive.

Acqua della Rita.

Sulla collina di Casamicciola, e alla distanza di circa mezz'ora di cammino dalle terme Manzi, si trova la famosa fangaia detta della Rita; furono le decantate proprietà terapeutiche di questi fanghi, che m'invogliarono ad esaminare le proprietà radioattive dell'acqua in cui essi si formano.

Ne raccolsi perció con ogni cura nello stesso recipiente di aereazione (A) 2400 cm.^{3} che esaminai un'ora dopo la presa, ottenendo con i gas, estratti al solito modo, la dispersione iniziale di 0,13 Volt al minuto riferiti a un litro d'acqua. La temperatura dell'acqua nella fangaia era di 60° C. e nel luogo ove raccolsi l'acqua si notava un sensibile sviluppo di gas.

Quest'acqua si avvicina quindi, per quanto riguarda la radioat-

tività, a quella della grotta Manzi I°; ma pur essa manca di un'analisi chimica (1).

RISULTATI

In conclusione: ho dimostrato che tutte le acqne minerali di cui usufruiscono terme possedute dalla Società per l'incremento dell'isola d'Ischia contengono l'emanazione di radio.

Ma mentre la quantità di quest'emanazione è notevolissima nelle acque di Porto d'Ischia ove raggiunge un valore dell'ordine di quello delle acque: Kaiserbrunnen di Karlsbad, (2) Fettquelle di Baden Baden (3) Sophien e Peterquelle di Peterstald Bad (4), Pozzo artesiano di Battaglia (5); nelle acque del Gurgitello Manzi essa si trova in quantità molto minore e circa eguale a quelle delle acque: Sprudel di Karlsbad (6). Schachenquelle di Gastein (7), terme di Acqui (8), e secondo le misure di Knoke (9) pur nell'acqua dell'Oceano Atlantico.

E' poi notevole che le acque sgorganti dalle due grotte Manzi di Val Tamburo sono fra le meno radioattive finora conosciute.

Nelle acque di Porto d'Ischia è inoltre probabilmente contenuta, ma in piccolissima quantità. dell'emanazione di torio.

Nella seguente tabella ho riassunto i risultati numerici ottenuti con le precedenti esperienze; ma per facilitare i confronti con le radioattività di altre acque termali per le quali le misure furono espresse in unità Mache (10), ho pur calcolato e riportato i valori della radioattività del gas contenuto in un litro delle acque che ho sperimentato, esprimendoli pur in tali unità.

(1) Non avendo esaminato nè il comportamento dell'emanazione, nè quello dell'attività da essa indotta, non posso asserire che l'emanazione contenuta sia di radio. Tuttavia il fatto che dell'emanazione si conserva anche un'ora dopo la presa dell'acqua, fa supporre che dell'emanazione di radio esista. Nulla invece si sa sulla emanazione di torio in essa eventualmente contenuta.

(2) Engler. — Beiträge zur Kenntnis der radioaktivität der Mineralquellen Naturwiss. Verein Karlsruhe IX. 1905.

(3) Id. id. id.

(4) Id. id. id.

(5) Id. id id.

(6) Id. id. id.

(7) Mache — Phys. Zeit VI. 1905.

(8) Engler, loc. cit

(9) Phys. Zeit. 10, 1909.

(10) Vedi a tal proposito le osservazioni a pag. 10 del presentelavoro.

Nome della sorgente	Temperatura dell'acqua nella sorgente	Quantità di emanazione di radio contenuta in un litro di acqua	Corrente di saturazione iniziale in unità Mache
Fornello ([1])	50.5 c.	1.09 mmg. secondo	4.33
Fontana ([1])	51,5 c.	1,18	4,68
Fangaia di Porto d'Ischia	55,0 c.	1,26	5,05
Stabilimento Militare .	54.5	1.11	4.43
Gurgitello Manzi ([1]) .	59.0	0,150	0.603
Grotta Manzi 1ª . . .	84.0	0.026	0.111
Grotta Manzi 2ª . . .	52,5	0.012	0.049
Fangaia della Rita . .	60.0	0.040	0.160

Napoli, R. Scuola Sup. Politecnica, Giugno 1909.

Sintesi in chimica organica per mezzo della luce.
Nota V.
Comportamento degli acidi e degli eteri col benzofenone;

di E. PATERNÒ e G. CHIEFFI.

I risultati delle ricerche che esponiamo in questa Nota, sono già stati sommariamente indicati nella Introduzione in data del 10 ottobre 1908, un cenno ne è stato anche fatto all'Accademia dei Lincei nella seduta del 7 febbraio 1909.

Divideremo questa Nota in due parti, occupandoci prima del comportamento del benzofenone con taluni acidi, e poi di quello dei vari eteri.

Per quanto concerne gli acidi osserveremo che già Ciamician e Silber ([2]), avevano esposto alla luce un miscuglio di acido formico e benzofenone, e notarono la formazione di goccette di materia resinosa, ma non avendo constatato la formazione del benzopinacone, si mostrarono inclinati a credere che il benzofenone fosse rimasto inalterato.

([1]) Il Prof. Engler trovò per l'acqua dello stabilimento Comunale di Porto d'Ischia la corrente di saturazione iniziale 4,7 Unità Mache e per le Manzi 2,2 e 1,4 Unità Mache.

([2]) Gazz. chim. ital., 1904, II, 135.

I. Comportamento degli acidi col benzofenone.

Acido acetico. — Il miscuglio di gr. 20 di benzofenone e gr. 20 di acido acetico cristallizzato, fu esposto in tubo chiuso alla luce dal 16 aprile al 22 settembre 1908. Si colora leggermente in giallo. non si osserva pressione all'apertura del tubo. e trattando con acqua si precipita il benzofenone inalterato, fusibile a 51-52° e bollente a 299-300°; ne abbiamo riottenuto gr. 19, onde possiamo dedurre che non ebbe luogo reazione fra le due sostanze.

Acido propionico. — L'esperienza fu fatta con gr. 5 di benzofenone e gr. 10 di acido propionico contemporaneamente alla precedente: in questo caso si ha colorazione gialla del miscuglio, e precipitando con acqua si ha un olio costituito per la maggior parte di benzofenone, ma contenente una sostanza gialla resinosa, che si precipita con etere di petrolio dalla soluzione eterea. Questa sostanza ha il comportamento di un acido, ma non abbiamo potuto farne lo studio per la troppo piccola quantità.

Acido butirrico. — Grammi 10 di acido butirrico e grammi 5 di benzofenone, furono esposti alla luce dal 26 aprile al 25 settembre. Dopo un paio di mesi cominciarono a separarsi dei cristalli e si sospese l'insolazione quando sembrò che non aumentassero.

Questi cristalli raccolti sopra un filtro alla pompa e lavati con etere, si fondono a 182-186°, e sono di benzopinacone. Il liquido separato, si agitò con acqua, che sciolse l'acido butirrico; resta un olio denso che si neutralizzò con carbonato potassico, e si distillò in corrente di vapore, che trasporta il benzofenone inalterato; la soluzione alcalina neutralizzata con acido solforico, precipita abbondantemente una resina gialla che diventa bentosto dura e friabile, e che si fonde a 74-75°. Questa sostanza ha tutti i caratteri di un acido, e dalle prove fatte risulta che contiene i residui del benzofenone e dell'acido butirrico. Dalla soluzione acquosa sopraccennata per estrazione con etere, dopo avervi sciolto del cloruro di calcio. si estrae dell'acido butirrico inalterato, che abbiamo riconosciuto al punto di ebollizione.

Nulla possiamo pel momento dire sulla natura di questi composti, ma dalla comparazione dei risultati ottenuti con l'acido acetico ed il butirrico ci sembra che la reazione si compia prima con formazione di benzopinacone. e produzione di un acido a doppio

legame, che alla sua volta si addiziona al benzofenone per dare l'acido complesso resinoso.

Una esperienza abbiamo anche fatta con l'*acido stearico* ed il benzofenone, che però non abbiamo condotto a termine; abbiamo però constatato che si forma del benzopinacone.

Acido benzoico. — Per ottenere il miscuglio delle due sostanze abbiamo sciolto in benzolo, adoperando gr. 5 di benzofenone, gr. 10 di acido benzoico e gr. 35 di benzolo. Si espose al sole dal 16 aprile al 22 settembre 1908. Nel tubo si era formata una sostanza cristallizzata, che raccolta sopra un filtro fu riconosciuta per acido benzoico; in soluzione era rimasto tutto il benzofenone. Con l'acido benzoico adunque, come con l'acido acetico, non ha luogo reazion sensibile.

Dobbiamo a questo proposito notare che all'apertura del tubo abbiamo osservato l'odore caratteristico dell'idrogeno solforato, ed abbiamo potuto in questa ed in altre reazioni constatare che esso proveniva dalla benzina non pura adoperata. È però notevole il fatto della riduzione del tiofene (?) in idrogeno solforato in queste condizioni sotto l'influenza dei raggi solari.

Acido fenilacetico. — Furono esposti alla luce solare, dal 16 aprile al 22 settembre 1908, gr. 30 di acido fenilacetico con gr. 30 di benzofenone, e gr. 25 di benzolo per ottenere la soluzione. Si separa una sostanza solida cristallizzata, che si raccoglie e si lava con benzolo. Il liquido filtrato con l'aggiunta della benzina di lavaggio si svapora a b. m.: pel raffreddamento cristallizza una sostanza in magnifiche lamine, impregnate di un olio denso: quest'ultimo fu riconosciuto per benzofenone, e le lamine cristalline dal punto di fusione (71°) per acido fenilacetico non del tutto puro.

La sostanza cristallizzata deposta durante l'insolazione, si purifica abbastanza facilmente per cristallizzazione alternata dall'alcool, dal benzolo, dall'acido acetico. Si riesce così a separare un poco di benzopinacone, e la nuova sostanza si ottiene in piccoli aghetti piatti, allungati, fusibili a 205-208°, poco solubili nell'alcool, pochissimo nel benzolo, discretamente nell'acido acetico caldo, poco in quello freddo, così da non permettere una determinazione crioscopica.

Gr. 0.2650 di sostanza fornirono gr. 0.7670 di CO^2 e gr. 0.1404 di H^2O, cioè per 100:

Carbonio	78,9
Idrogeno	5,8

Questi risultati conducono alla form. $C_{21}H_{18}O_3.(C_{13}H_{10}O+C_8H_8O_2)$ per la quale si calcola:

Carbonio	79.2
Idrogeno	5,6

Questa formola è stata confermata dall'analisi del sale di argento. La sostanza infatti si scioglie facilmente nell'ammoniaca acquosa, dando però un sale poco stabile, che in soluzione già a b. m. perde l'ammoniaca e rigenera l'acido; ma dalla soluzione fredda si ha col nitrato di argento un precipitato bianco. che disseccato ha dato all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0.0269 di sostanza fornirono gr. 0.0066 di Ag, ossia per 100

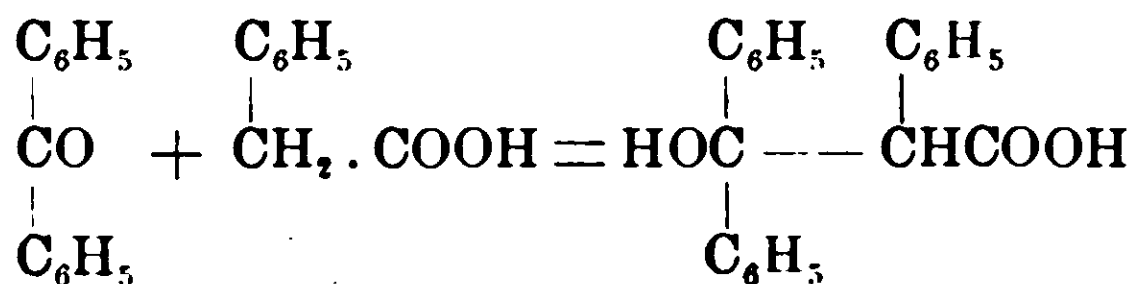
Argento	24.5

mentre per il sale $C^{21}H^{17}O^{2}Ag$ si calcola

Argento	25.4

risultato questo soddisfacentissimo in considerazione della piccolissima quantità di sostanza di cui potemmo disporre.

Il nuovo prodotto non può essere altro ohe l'*acido β-trifenillattico*, formatosi per addizione del benzofenone con l'acido fenilacetico come mostra il seguente schema:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2.COOH \\ \\ \\ \end{array} = \begin{array}{r} C_6H_5 \\ | \\ HOC \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \!\!-\!\!-\! \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHCOOH \\ \\ \\ \end{array}$$

Di questa sintesi dell'acido trifenillattico fu dato conto alla Società Chimica Italiana nella tornata del 26 dicembre 1909.

Acido fenilpropionico. — Gr. 30 di acido fenilpropionico con gr. 30 di benzofenone. e gr. 15 di benzolo, oer ottenere la soluzione, furono lasciati al sole, in tubo chiuso, dal 31 luglio al 22 settembre 1908. Si ottiene una massa cristallina impregnata da un olio denso; si raccoglie sopra un filtro e si lava con benzolo. La parte solida che costituisce il prodotto principale nella reazione,

mentre che in soluzione non restano essenzialmente che i prodotti inalterati, si purifica assai difficilmente; essa è solubilissima nel benzolo, meno solubile nell'etere acetico, quasi insolubile nell'etere di petrolio, ed è il miscuglio di due sostanze delle quali una dotata di proprietà acide, si separa sciogliendola in ammoniaca e precipitandola con acido cloridrico. Si possono così ottenere un acido fusibile a 271-273°, ed un'altra sostanza fusibile a 161-163°, sempre però impura per la presenza di un poco di benzopinacone che ne fa variare il punto di fusione a seconda del solvente da cui si cristallizza.

L'acido fus. a 271-273° purificato per cristallizzazione dall'acido acetico bollente, ha dato all'analisi i seguenti risultati:

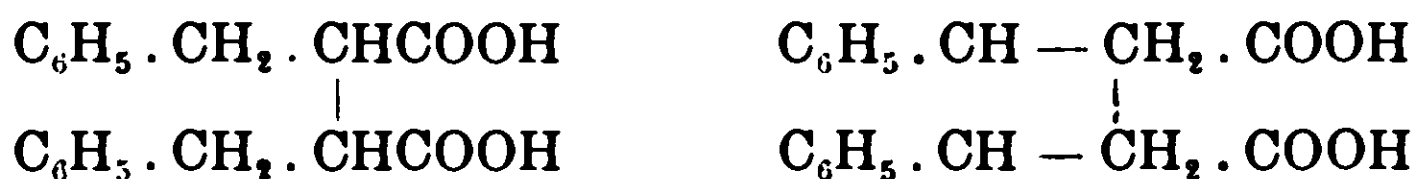
Gr. 0,1359 di sostanza fornirono gr. 0,3593 di anidride carbonica e gr. 0,0837 di acqua, ossia per 100:

Carbonio	72.1
Idrogeno	6,8

Questi risultati conducono alla formola di un acido $C_{18}H_{18}O_4$, per la quale si calcola:

Carbonio	72,5
Idrogeno	6.0

formato, insieme al benzopinacone, per l'unione di due molecole dell'acido fenilpropionico per una reazione tante volte osservata in queste ricerche. Un isomero di questo acido fus. a 203°, è stato ottenuto da Stobbe. Resta a risolversi quale spetti al nostro acido delle due formole prevedibili

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 . CHCOOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 . CH_2 . CHCOOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5 . CH - CH_2 . COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 . CH - CH_2 . COOH \end{array}$$

in altri termini, cioè se esso sia acido difeniladipico o dibenzilsuccinico.

Quest'acido è stabilissimo, e si può far bollire senza che venga alterato con l'acido nitrico: non scolora la soluzione del permanganato all'1 %.

Dell'altra sostanza abbiamo fatte parecchie analisi:

I. Gr. 0,2853 di sostanza fus. a 157-159° fornirono gr. 0.8815 di anidride carbonica e gr. 0,1518 di acqua.

II. Gr. 0,2992 di sostanza fus. a 158-160° fornirono gr. 0.9812 di anidride carbonica e gr. 0,1604 di acqua.

III. Gr. 0,2982 fus. a 156-157°, fornirono gr. 0,9218 di CO_2 e gr. 0,1578 di H_2O.

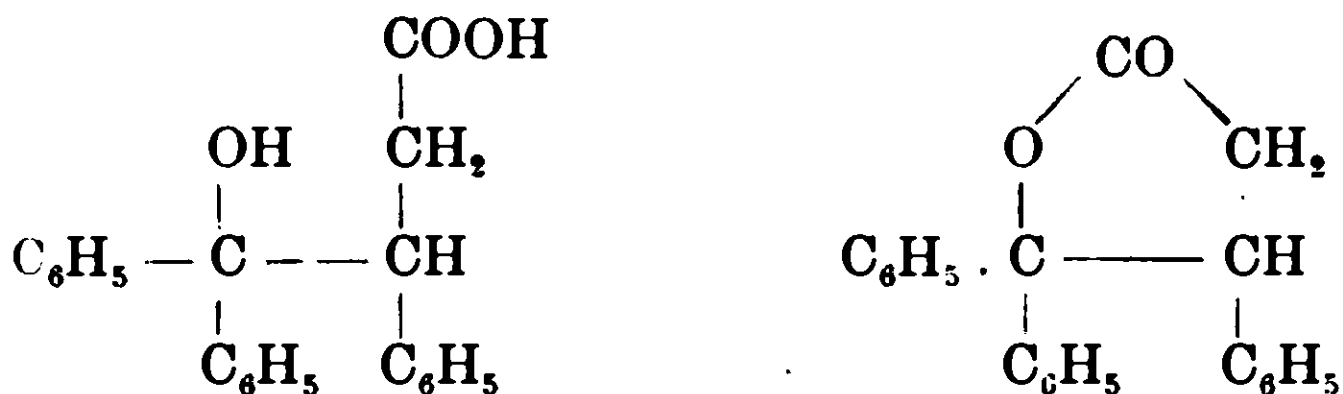
Cioè per 100:

	I	II	III
Carbonio	84.1	84,03	84.2
Idrogeno	5,7	5.9	5,86

Questi risultati conducono alla formola $C^{22}H^{18}O^{2}$ per la quale si calcola:

$$C\ \%\ 84.1$$
$$H\ \%\ 5,7$$

Sembra adunque che questa sostanza sia un lattone formato dal prodotto di addizione dell'acido fenilpropionico con il benzofenone.

$$\begin{array}{ccccc} & & & & COOH \\ & & & & | \\ & & OH & & CH_2 \\ & & | & & | \\ C_6H_5 & - & C & - - & CH \\ & & | & & | \\ & & C_6H_5 & & C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} & & & CO & \\ & & / & & \backslash \\ & & O & & CH_2 \\ & & | & & \\ C_6H_5 & . & C & —— & CH \\ & & | & & | \\ & & C_6H_5 & & C_6H_5 \end{array}$$

Quantunque le esperienze cogli acidi non siano molto numerose e sebbene ci sia mancato il tempo di estenderle ad altri chetoni, pure è chiaro che gli acidi che non contengono il gruppo CH_2 non si prestano alla reazione, o almeno reagiscono assai difficilmente col benzofenone per l'azione della luce solare: ciò è provato dal comportamento degli acidi acetico e benzoico.

Quando gli acidi contengono il gruppo $\overset{|}{\underset{|}{CH_2}}$ essi o si addizionano al benzofenone come fanno gl'idrocarburi, dando luogo alla sintesi degli ossiacidi, oppure vengono ridotti ed allora si forma del benzopinacone e come prodotto complementare degli acidi complessi di accoppiamento, e degli acidi bibasici per raddoppiamento di due molecole dell'acido primitivo con eliminazione di idrogeno.

II. Comportamento degli eteri.

Ossido di etile. — In cc. 100 di etere anidro, preparato con cura, furono sciolti gr. 50 di benzofenone e la soluzione, in un grosso tubo di vetro chiuso alla lampada, fu esposta al sole dai 2 novembre 1908 al 14 giugno 1909; dopo qualche settimana cominciano a separarsi dei cristalli bianchi; si sospende l'insolazione quando la loro quantità non aumenta sensibilmente.

I cristalli separati per filtrazione pesano gr. 18, ma svaporando la soluzione e trattando il residuo oleoso con etere di petrolio, se ne raccolgono altri gr. 9 circa, cioè in tutto se ne ottengono gr. 27 circa, ossia più della metà del peso del benzofenone adoperato. Questa sostanza già allo stato grezzo, lavata con etere freddo, si fonde a 185-186° e mostra che è del benzopinacone, come fu confermato da più attento esame.

La parte oleosa solubile nell'etere e nell'etere di petrolio, separata dal solvente per riscaldamento a b. m., si presenta sotto forma di una resina perfettamente limpida e trasparente, del colore e della consistenza del miele. Essa scolora la soluzione di permanganato, è solubile in alcool, etere, etere di petrolio, acido acetico ecc.; per separare meglio il benzopinacone che ancora resta frammisto alla resina, conviene scioglierla in acido acetico ed agitare la soluzione con etere di petrolio, il quale trasporta principalmente la resina. Il prodotto ottenuto svaporando l'etere di petrolio, disseccato a 100° alla stufa finchè non perdeva più di peso, fu analizzato.

I. Gr. 0,3246 di sostanza fornirono gr. 0,9534 di CO_2 e gr. 0,2101 di H_2O;

II. Gr. 0,3412 fornirono gr. 0,9974 di CO_2 e gr. 0,2225 di H_2O,

III. Gr. 0,2972 fornirono gr. 0.8690 di CO_2 e gr. 0.1981 di H_2O.

Ossia per 100:

	I	II	III
Carbonio	80,1	79.75	79,74
Idrogeno	7.19	7.2	7,4

Questi risultati si accordano con la formola di un prodotto di addizione del benzofenone con l'etere etilvinilico, cioè

$$C_{13}H_{10}O + C_4H_8O = C_{17}H_{18}O_2$$

per la quale si calcola per 100:

Carbonio	80,3
Idrogeno	7,1

Di questo composto abbiamo determinato il p. m. col metodo crioscopico in benzolo ed abbiamo ottenuto il seguente risultato:

Concentrazione	Abbassamento termometrico	P. M. (K = 50)
1.37	0°,22	310
5,69	0°,90	316

Il calcolo per il composto $C_{17}H_{18}O_2$ porta ad un peso molecolare inferiore, cioè 254.

Abbiamo voluto pure determinare l'ossietile col metodo di Zeisel:

I. Gr. 0,4376 di sostanza fornirono gr. 0.7826 di AgI.

II. Gr. 0.4084 di sostanza fornirono gr. 0,2676 di AgI.

Onde per 100:

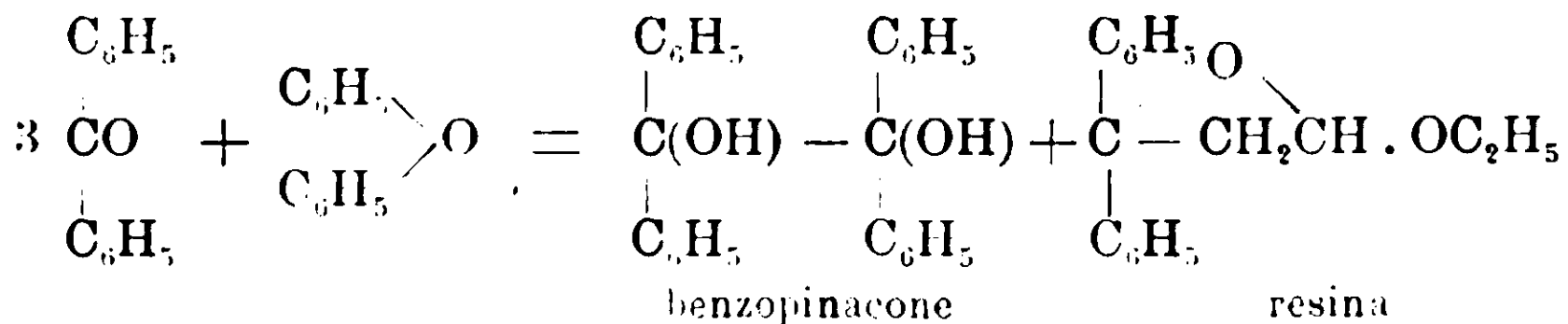
	I	II
OC^2H^5	12,23	12,3

mentre per la formula sopra indicata, e per un solo ossietile, si calcola

17,7 %

I risultati ottenuti nella determinazione del p. m. e dell'ossietile provano che la sostanza non era del tutto pura, e che conteneva ancora del benzopinacone.

Ciò non pertanto noi incliniamo a credere che esso sia un prodotto di addizione del benzofenone con l'ossido di vinil-etile, formatosi in una prima fase per l'azione del benzofenone con l'etere, e che la reazione finale fra l'etere ed il benzofenone, debba scriversi:

$$3\,\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5 \\ \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!O = \underbrace{\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C(OH) \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} - \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C(OH) \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}}_{\text{benzopinacone}} + \underbrace{\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!\begin{matrix} O \\ \diagdown \\ - CH_2CH.OC_2H_5 \\ \\ \\ \end{matrix}}_{\text{resina}}$$

La quantità del benzopinacone ottenuto si avvicina a quella calcolata dalla equazione, cioè a gr. 33, mentre la resina pesa più della quantità calcolata (gr. 20) ciò che conferma che conteneva ancora del benzopinacone. Del resto nel corso di queste ricerche abbiamo avuto occasione di osservare che il benzopinacone che è insolubile nell'etere di petrolio, e pochissimo solubile in altri solventi. diventa solubilissimo quando il solvente contiene una delle resine che si producono sovente in queste reazioni; onde è cosa difficilissima ottenere queste resine prive di benzopinacone.

Ossido d'isoamile. — Gr. 10 di benzofenone e gr. 20 di ossido d'isoamile furono esposti al sole per tutto il luglio del 1908. Si separò del benzopinacone che raccolto sopra un filtro pesava gr. 7 circa. Il liquido distillato col vapor d'acqua per trasportare l'eccesso di ossido di isoamile, lascia un residuo resinoso bianco dell'apparenza della colla di pesce; questa sostanza trattata con etere di petrolio si scioglie lasciando un poco di benzopinacone. e la soluzione svaporata fornisce un olio denso, untuoso, che all'analisi ha dato:

Gr. 0,3286 di sostanza hanno dato gr. 0,9897 di CO^2 e gr. 0,2816 di H^2O.

Cioè per 100:

Carbonio	82,2
Idrogeno	9,5

Per un composto simile a quello ottenuto dall'etere ordinario $C_{23}H_{32}O_2 = C_{13}H_{10}O + C_{10}H_{13}O$, si calcola:

Carbonio	82,4
Idrogeno	9,5

Acetale. — Per la durata del mese di luglio 1908 fu esposta al sole la soluzione di gr. 5 di benzofenone in gr. 10 di acetale. Dopo pochi giorni cominciarono a separarsi dei cristalli, che raccolti pesavano circa gr. 3,5 e furono riconosciuti per benzopinacone. Il liquido privato dall eccesso di acetale lascia un olio denso leggermente colorato, solubile in alcool ed in etere, meno nell'etere di petrolio. che non abbiamo per ora ulteriormente studiato; ma è evidente che anche con l'acetale la reazione avvenuta è della stessa natura di quella che avviene con l'ossido di etile.

Eteri della glicerina. — Abbiamo fatto delle esperienze cogli eteri bimetilico e bietilico della glicerina, ed anche con queste sostanze si forma facilmente del benzopinacone e dei prodotti resinosi. La resina che si ottiene col benzofenone e l'etere bietilico della glicerina si emulsiona facilmente con l'acqua e resta in sospensione dando al liquido l'apparenza del latte; il deposito della sostanza oleosa avviene con una estrema lentezza ed anche dopo un anno il liquido conserva l'apparenza del latte; esaminato al microscopio si osservano dei corpuscoli simili a quelli del grasso del latte, ma più piccoli.

Formiato di amile. — Si forma anche in questo caso del benzopinacone ed un olio denso, lubrificante, solubilissimo nell'etere, poco nell'etere di petrolio.

Quest'olio non sembra un prodotto di addizione semplice, ma piuttosto un lattone prodotto da esso per eliminazione di una molecola d'acqua. Infatti all'analisi ha dato:

Gr. 0,3264 di sostanza hanno dato gr. 0,9668 di CO^2 e gr. 0,2070 di H^2O.

Cioè per 100:

Carbonio	80,7
Idrogeno	7,04

mentre per il prodotto di addizione si calcola:

Carbonio	76,5
Idrogeno	7,4

e per il lattone

Carbonio	81,4
Idrogeno	7,1

Anche nel caso dell'acido fenilpropionico si forma come abbiamo visto un lattone.

Acetato di etile. — Gr. 10 di benzofenone e gr. 3 di acetato di etile furono esposti alla luce solare diretta dal 15 luglio al 25 novembre 1908. Si separa del benzopinacone in notevole quantità, ed una sostanza giallastra, solubile in alcool, insolubile in etere di petrolio, solida, resinosa che non siamo riusciti a separare.

Etilmalonato etilico. — Avviene la solita reazione, con formazione di benzofenone.

Tartrato di etile. — Un miscuglio di gr. 5 di benzofenone e gr. 10 di etere tartarico, forma una soluzione densa, che esposta alla luce solare, dal 1° luglio ai primi di agosto 1908, si trasforma in una massa costituita da un resina densa trasparente e da cristalli; la parte cristallina separata per mezzo dell'etere è formata da benzopinacone. La resina non potè studiarsi.

Eteri di fenoli. — Abbiamo sperimentato con l'anisol, con gli eteri metilici del p. e del m.cresolo, con l'etere metilico della resorcina e con tutti abbiamo constatato la formazione del benzopinacone; non abbiamo però studiato completamente la reazione che certo dove essere importante; nè abbiamo finora esteso le esperienze agli eteri di alcooli superiori.

Acetato di benzile. — Gr. 10 di benzofenone sciolti in gr. 20 di acetato di benzile furono esposti al sole nei mesi di luglio ed agosto 1903. Si ottennero delle piccole quantità di benzopinacone, ed una sostanza fusibile a 218-219°. che all'analisi ci ha dato:

Gr. 0,3437 di sostanza hanno fornito gr. 1,0032 di CO^2 e gr. 0,1912 di H^2O.

Cioè per 100:

Carbonio	79,6
Idrogeno	6,2

Questi risultati conducono alla formula di un prodotto di addizione del benzofenone e dell'acetato di benzile per il quale si calcola:

Carbonio	79.5
Idrogeno	6.0

Di questo prodotto del quale è stato fatto cenno nella Conferenza tenuta da uno di noi, al VII Congresso di Chimica applicata in Londra il 29 maggio 1909 [1] è stato continuato lo studio insieme al Dott. G. Forlì-Forti.

Idrocinnamato di etile. — Gr. 10 di questo etere e gr. 5 di benzofenone furono lasciati al sole dal 1° luglio al 24 dicembre 1908. Si ottengono circa 3 gr. di benzopinacone ed un olio pesante che non fu ulteriormente esaminato.

[1] V. anche Gazz. chim. ital., 1909, t. II, pag. 213.

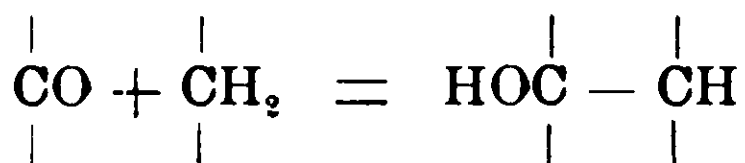
Sintesi in chimica organica per mezzo della luce.

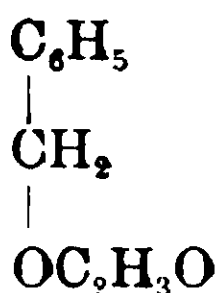
Nota VI

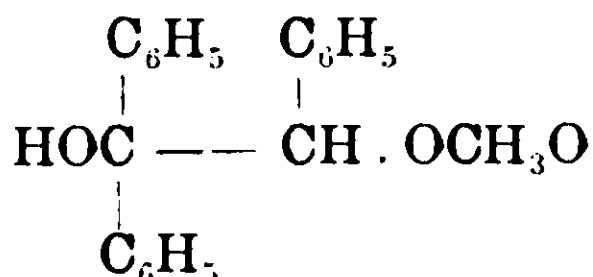
Sul prodotto dell'azione del benzofenone e dell'acetato di benzile;

di E. PATERNÒ e G. FORLÌ-FORTI.

Nella Nota precedente uno di noi insieme al Dr. G. Chieffi ha mostrato che per l'azione della luce sopra un miscuglio di benzofenone e di acetato di benzile, si forma un prodotto di addizione. Noi abbiamo voluto fare uno studio più completo di questa sostanza per stabilirne più sicuramente la costituzione. Le numerose sintesi compiute e più particolarmente la formazione del trifenil-etanol e dell'acido trifenillattico per azione del benzofenone col difenilmetane e con l'acido fenilacetico, reazioni che si spiegano ammettendo che il gruppo CO del primo ed il gruppo CH_2 delle altre sostanze per l'azione della luce solare si congiungono come è indicato dallo schema:

$$\overset{|}{\underset{|}{CO}} + \overset{|}{\underset{|}{CH_2}} = HO\overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{CH}}$$

rendevano sommamente probabile che dall'acetato di benzile

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ OC_2H_3O \end{array}$$

che contiene anch'esso il gruppo $\overset{|}{\underset{|}{CH_2}}$, per una reazione analoga si fosse formato il composto

$$\begin{array}{lcl} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ | & & | \\ HOC & -- & CH . OCH_3O \\ | & & \\ C_6H_5 & & \end{array}$$

ossia l'acetilderivato del trifenilglicol. Le esperienze che abbiamo fatte, per quanto limitate dalla quantità di prodotto di cui potevamo disporre, hanno pienamente confermato questa ipotesi.

Abbiamo fatto due preparazioni. Nella prima furono esposti al sole gr. 10 di benzofenone e gr. 20 di acetato di benzile dal 1° luglio alla fine di agosto 1908. Dalla soluzione si separa ben tosto una sostanza cristallina, che raccolta e lavata con poco etere di petrolio, pesava gr. 3,5 e si fondeva a 200-210°. Il liquido distillato col vapor di acqua si mostrò costituito da acetato di benzile e benzofenone; mentre resta nel pallone, dopo il raffreddamento, una massa cristallina dura dalla quale per lavaggio con etere di petrolio e cristallizzazione dalla benzina e dall'etere acetico, si ottiene del benzopinacone.

La sostanza primitiva cristallizzata, fusibile a 200-210°, per ulteriore purificazione si fonde a 217-219° e costituisce il nuovo composto.

Nella seconda preparazione furono esposti all'azione dei raggi solari gr. 200 di benzofenone sciolti in gr. 200 di acetato di benzile, dal 7 agosto 1909 al 1° gennaio 1910. Al solito si separa una sostanza solida cristallina, mentre il liquido si colora in giallo. La parte solida pesava gr. 72 circa, ed il liquido gr. 330.

La parte liquida distillata in una corrente di vapor d'acqua, passa per la maggior parte, dando un liquido limpido ed inincoloro che pesava poco più di gr. 190 e che disseccato sul cloruro di calcio potè separarsi in acetato di benzile ed in benzofenone; la quantità del benzofenone così ricuperato non pesava più di gr. 25, onde almeno gr. 160 erano di acetato di benzile.

Rimane nel pallone un olio giallo, che abbandonato a se stesso in presenza dell'acqua si rapprese dopo un paio di settimane in una massa, che lavata con alcool e poi con etere, formò un altra porzione di benzofenone, senza che ci sia stato possibile di constatare la presenza di altra sostanza definita. Onde possiamo dire che approssimativamente i gr. 330 di sostanza liquida erano costituiti a parti eguali con leggera prevalenza del primo, di acetato di benzile e di benzofenone, e però ne segue che il prodotto solido si era dovuto anch'esso formare per la condensazione dei due prodotti anche a parti eguali, con prevalenza del benzofenone, e poichè il p. m. del benzofenone è 182, e quello dell'acetato di benzile è 150, può concludersi che molto probabilmente la reazione sia avvenuta fra egual numero di molecole. Il fatto poi che nella prima esperienza come nella seconda, nonostante la differenza della durata

dell'insolazione da 2 a 6 mesi, la quantità del composto formatosi è molto approssimativamente nella stessa proporzione rispetto al benzofenone (3.5 da 10 e 72 da 200) fa supporre che in questa reazione si stabilisca un equilibrio fra il benzofenone che si combina e quello ohe resta inalterato.

Lo studio della sostanza solida è stato da noi fatto con tutta la possibile attenzione, perchè dalla nostra prima esperienza essendo risultato che oltre al composto di addizione, già ottenuto da Paternò e Chieffi. si era formato del benzopinacone, ci siamo dovuti occupare di isolare il prodotto complementare di questa seconda reazione; ma i nostri sforzi sono riusciti vani, e dopo qualche centinaio se non più di cristallizzazioni frazionate e soluzioni parziali con vari solventi, alcool, benzina, etere, etere acetico, acido acetico, etere di petrolio ecc. ci riuscì soltanto di separare, oltre al composto principale, una certa quantità di benzopinacone.

Per identificarlo maggiormente ne abbiamo fatto l'analisi:

Gr. 0,2632 di sostanza fornirono gr. 0,822 di CO_2 e gr. 0,1406 di H_2O, cioè per 100:

Carbonio	85,2
Idrogeno	5,9

mentre per il benzopinacone $C_{26}H_{22}O_2$ si calcola:

Carbonio	85,2
Idrogeno	6,0

Anche del composto di addizione del benzofenone con l'acetato di benzile abbiamo fatta una combustione ottenendo i risultati seguenti:

Gr. 0,3056 di sostanza fornirono gr. 0,8850 di CO_2 e gr. 0.1658 di H_2O, cioè per 100:

Carbonio	79,49
Idrogeno	6,06

Il calcolo per la formola $C_{13}H_{10}O + C_9H_{10}O_2 = C_{22}H_{20}O_3$ richiede:

Carbonio	79.48
Idrogeno	6,02

Questa sostanza si presenta in cristallini bianchi, duri, pochissimo solubili a freddo nei solventi comuni, un poco di più all'ebollizione; si scioglie abbastanza bene nell'acido acetico bollente.

La sua soluzione alcoolica non scolora il permanganato, riscaldata in piccola quantità distilla indecomposta, però si altera sempre un poco per l'azione del calore o per la semplice fusione, onde per determinare il p. di f. giova operare col bagno già caldo, in caso diverso l'azione del calore per la durata dello scaldamento del bagno, ne abbassa di parecchi gradi il punto di fusione. Si fonde a 217-219°.

Per confermare se realmente la sostanza da noi ottenuta fosse l'acetilderivato del trifenilglicol. abbiamo diretto le nostre esperienze ad ottenere da essa per reazioni semplici dei derivati noti.

Così da un lato abbiamo studiato l'azione dei saponificanti che avrebbero dovuto portarci al trifenilglicol ottenuto da Gardeur nel 1897 [1] e da Ciamician e Silber per l'azione della luce sopra un miscuglio di benzofenone e di alcool benzilico [2]; dall'altro lato abbiamo cercato d'introdurre un altro radicale acetile nel nostro composto, per ottenere il diacetilderivato dal trifenilglicol descritto da Gardeur [3] e finalmente abbiamo tentato la riduzione per passare all'acetilderivato del trifeniletanol o anche ad un prodotto di riduzione ulteriore.

I. Saponificazione.

Facendo bollire la sostanza con acqua per lungo tempo essa rimane inalterata.

Azione della soda diluita. — Abbiamo tentato la saponificazione con una soluzione d'idrato sodico al 20 %, ma anche in questo caso per prolungata ebollizione la sostanza rimane inalterata o è attaccata solo in piccola quantità.

Azione dell'acido solforico diluito. — Un grammo della sostanza si fece bollire a ricadere, per due giorni, con gr. 10 di acido solforico diluito con 100 cc. di acqua. La sostanza rimasta indisciolta, cristallizzata frazionatamente diede delle porzioni fusibili tutte fra 209 e 217°, e solo una piccola quantità fus. sotto

(1) Bulletin de l'Academie de Belgique, III, t. 54 p. 92.
(2) Gazz. chim. ital., 1904, II, 133.
(3) L. c., p. 94.

200°, ma non bene. Quindi la maggior parte della sostanza rimase inalterata, purtuttavia ci fu possibile constatare nella soluzione solforica la presenza dell'acido acetico. Se ne distillò circa un terzo e si neutralizzò il distillato con carbonato di bario; filtrando e svaporando si potè ottenere dell'acetato di bario, facile a riconoscersi.

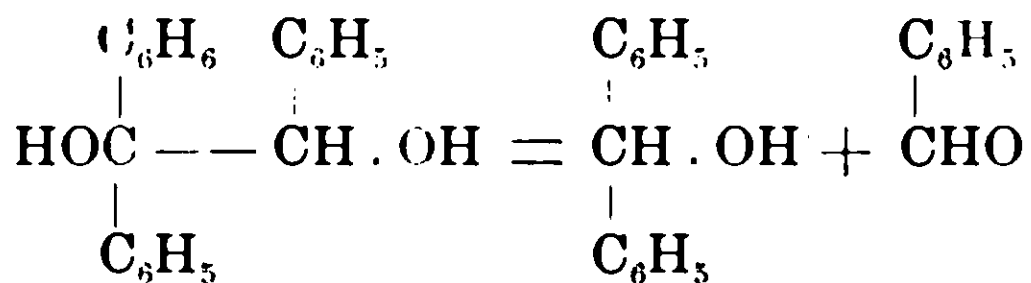
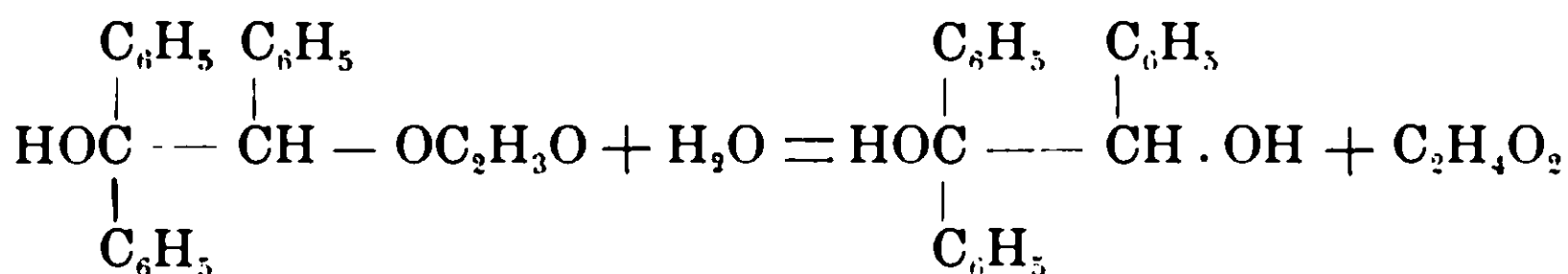
Azione della potassa alcoolica. — Visto che la sostanza non era saponificata nè dall'acqua sola, nè dalla soda diluita, nè dall'acido solforico diluito abbiamo operato con la potassa alcoolica. Gr. 1 di sostanza pura si sciolse nella soluzione di gr. 2 d'idrato potassico in cc. 20 di alcool. La soluzione si colorò subito in rosso; si fece bollire per 2 ore circa; si scacciò l'alcool per distillazione ed il residuo rosso bruno rimasto per il raffreddamento si rapprende in una massa pastosa; fu sciolto in acqua e la soluzione agitata con l'etere. il residuo etereo si fonde nell'acqua bollente, ma si scioglie in parte. e filtrando a caldo, ripetendo più volte il trattamento, e lasciando raffreddare la soluzione limpida, si ottengono degli aghi bianchi belli, fusibili a 59-66°.

La soluzione acquosa, estratta con etere. fu svaporata a piccolo volume. ed acidificata con acido cloridrico. Si ebbe un precipitato. che fu identificato per acido benzoico. La soluzione da cui si era separato l'acido benzoico conteneva ancora dell'acido acetico che fu riconosciuto per le sue note reazioni.

La sostanza bianca fus. a 59-66° non ostante non ci sia stato possibile farne una combustione, è senza dubbio pei caratteri e pel punto di fusione del benzidrolo; cosicchè possiamo affermare che la potassa alcoolica decompone il nostro prodotto in benzidrolo, acido benzoico, ed acido acetico, reazione che conferma la ipotesi che il prodotto in esame sia l'acetilderivato del trifenilglicol, il quale formatosi per saponificazione per l'azione ultima della potassa alcoolica si scinde in benzidrolo ed aldeide benzoica.

La reazione può perciò rappresentarsi con lo schema seguente:

$$
\begin{array}{c} C_6H_5\ \ C_6H_5 \\ |\qquad | \\ HOC - CH - OC_2H_3O \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} C_6H_5\ \ C_6H_5 \\ |\qquad | \\ HOC - CH.OH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + C_2H_4O_2
$$

$$
\begin{array}{c} C_6H_6\ \ C_6H_5 \\ |\qquad | \\ HOC - CH.OH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CHO \end{array}
$$

e l'aldeide benzoica formatasi fornisce l'acido benzoico. Gardeur [1] aveva già osservata la scomposizione del trifenilglicol in benzidrol ed aldeide benzoica.

Azione dell'alcool in tubi. — Volendo evitare nella saponificazione l'azione ulteriore della potassa alcoolica sul trifenilglicol abbiamo riscaldato in tubi chiusi alla temperatura di 200° per 8 ore, gr. 3 di sostanza con 40 ce. di alcool.

Non si osservò pressione all'apertura del tubo. e la soluzione. in principio limpidissima, per l'agitazione separò subito una sostanza bianca in aghetti, che senza ulteriore purificazione, si fondeva a 129-132° e che cristallizzata dall'alcool bollente si fonde a 134-135°. Nell'alcool potè constatarsi la formazione dell'acetato di etile.

La sostanza cristallizzata diede all'analisi:

Gr. 0,1827 fornirono gr. 0.5902 di CO_2 e gr. 0.0982 di HO_2 cioè per 100:

Carbonio	88.10
Idrogeno	5,97

Risultati che conducono alla formola $C_{20}H_{16}O$ di un prodotto di disidratazione del trifenilglicol $C_{20}H_{18}O_2$, per la quale si calcola:

Carbonio	88.23
Idrogeno	5,88

Due composti di questa composizione sono conosciuti. uno è il trifeniletanone ottenuto allo stato impuro da Klingermann [2] e

(1) L. c., p. 96).
(2) Annalen, 275, 88.

studiato da Delacre [1], da Collet [2]; l'altro il trifenilvinilalcool studiato da Bilz [3]. Ambedue danno gli stessi caratteri generali e fondono a 136°, ed è molto probabile che siano lo stesso composto e che si tratti di un caso di tautomeria.

La formazione di questo composto si spiegs facilmente perchè esso non è che un prodotto di disidratazione del difenilglicol, e conferma la supposizione che il nostro composto non sia che il derivato acetilico di esso.

II. Acetilizzazione.

Azione del cloruro di acetile. — Allo scopo di ottenere il diacetilderivato si fece bollire a ricadere per 5 ore gr. 1 di sostanza con gr. 10 di cloruro di acetile. Si ebbe compieta soluzione. Si scompose con acqua, e la sostanza bianca cristallina che si separò fu cristallizzata dall'acido acetico nel quale a caldo è facilmente solubile. Così purificata si fonde a 133-135° ed anche osservata al microscopio aveva l'apparenza del trifenilvinilalcool.

Non avendone a sufficienza per un'analisi ne abbiamo provato l'identità, determinando il punto di fusione, di un miscuglio di essa col prodotto precedente ottenuto nell'azione della potassa alcoolica. Non si constatò nessun abbassamento nel punto di fusione del miscuglio, trovato a 133-135° come ciascuna delle due sostanze componenti. Ció è prova evidente della loro identità.

In questa reazione adunque anzichè una acetilizzazione è avvenuta l'idrolisi della sostanza.

Azione del cloruro di acetile in presenza di acido acetico. — Si operò allora in presenza di acido acetico. Gr. 1 di sostanza pura si riscaldarono a ricadere con cc. 6 di cloruro di acetile e cc. 6 di acido acetico; si ebbe subito completa soluzione e dopo 5 ore di riscaldamento, si decompose con acqua. Si precipitò una sostanza bianca, fioccosa, un poco molle che cristallizzata due volte dall'acido acetico diluito si presenta al microscopio in masse costituite da aghetti. Si fonde a 103-105° ed all'analisi ha dato:

Gr. 0,1934 fornirono gr. 0,5984 di CO_2 e gr. 0,0884 di H_2O, ossia per 100:

(1) Bulletin, III, t. 15, 889.
(2) Bulletin, III, t. 15, 22.
(3) Berichte, t. 26, 1957 e Annalen, t. 296, 242.

Carbonio	84.38
Idrogeno	5,09

Questi risultati fanno supporre che il composto sia l'acetilderivato dall'alcool trifenilvinilico ([1]) per il quale si calcola:

Carbonio	84,07
Idrogeno	5,73

formatosi per semplice disidratazione del nostro composto, il che conferma la costituzione da noi supposta.

Azione dell'anidride acetica e dell'acetato sodico. — Sempre allo stesso fine di ottenere il diacetilderivato del trifenilglicol descritto da Gardeur abbiamo riscaldato gr. 1 della nostra sostanza con gr. 2 di acetato sodico fuso e cc. 2 di anidride acetica per 2 ore all'ebollizione. L'anidride acetica in eccesso fu poi separata per distillazione nel vuoto, il residuo fu trattato con acqua e la sostanza solida insolubile raccolta sopra un filtro e cristallizzata dall'acido acetico bollente, dove è molto solubile. Si ottiene così in belli prismi fus. a 212-214°, che all'analisi diedero:

I. gr. 0,2350 fornirono gr. 0,6838 di CO_2 e gr. 0,1245 di H_2O;
II. gr. 0,2206 fornirono gr. 0,6439 di CO_2 e gr 0,1176 di H_2O.

Cioè per cento:

	I	II
Carbonio	79,35	79,60
Idrogeno	5,88	5,92

Caratteri e composizione che tendono a provare che trattasi del prodotto primitivo un poco alterato.

Infatti per esso si calcola:

Carbonio	79.5
Idrogeno	6.0

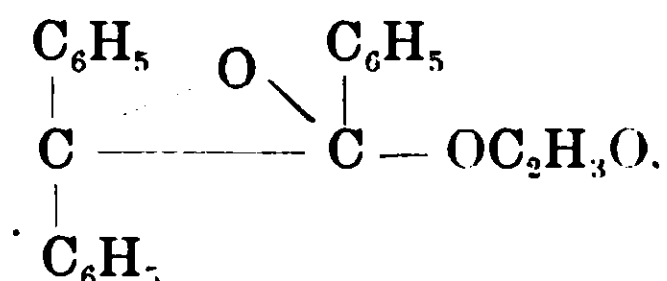
mentre per il diacetilderivato si calcola:

Carbonio	77,0
Idrogeno	5,9

Questa difficoltà di ottenere l'introduzione di un altro acetile nel nostro composto contrasta con la facilità con la quale Gardeur

([1]) Bilz., Liebig's Ann., 296, 245.

ottenne per l'azione del cloruro di acetile sul trifenilglicol il suo derivato biacetilico, e potrebbe far supporre che il composto da noi ottenuto, sia invece un prodotto di disidratazione

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \quad O \quad C_6H_5 \\ | \qquad\quad \diagdown \ | \\ C \ \text{———} \ C - OC_2H_3O. \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

ma la produzione del derivato monoacetico del trifenilvinilalcool, esclude questo dubbio: e dall'altro lato è da notare che mentre il nostro composto fonde a 217° il diacetilderivato del trifenilglicol fonde a 214°, onde non è impossibile la identità dei due composti e che però anche nel caso del Gardeur la reazione si era fermata all'introduzione di un solo acetile.

III. Riduzione.

Herzig e Wengros (¹) hanno provato che il trifenilcarbinol è ridotto dallo zinco ed acido acetico in trifenilmetano. Similmente Bistrzicki e Herbot (²) hanno ottenuto dal p. ossitrifenilcarbinolo il p. ossitrifenilmetano e Bistrzicki e Gyr (³) il difenil-p.tolil-carbinolo in difenil-p.tolil-metano.

Noi speravamo con lo stesso mezzo di ottenere dal nostro composto l'acetilderivato del trifeniletanolo.

Abbiamo sciolto gr. 1 di sostanza in cc. 60 di acido acetico. e vi abbiamo aggiunto successivamente gr. 3 di limatura di zinco. Si scaldò a ricadere più di circa 6 ore, alla soluzione si aggiunse acqua, si raccolse il prodotto separato e si cristallizzò dall'alcool bollente: ci fu facile riconoscere che la maggior parte della sostanza era rimasta inalterata.

Ripetendo la reazione per un tempo assai più lungo abbiamo potuto isolare una sostanza fus. a 129-131° che per la piccola quantità non potemmo analizzare.

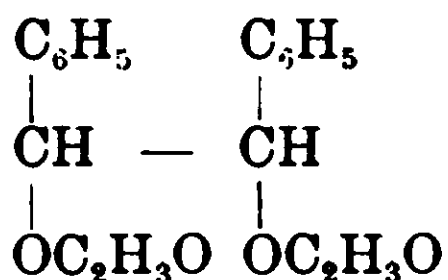
La mancanza di materia prima non ci ha permesso di continuare questo studio, ma dalle esperienze descritte in questa Nota, e specialmente dai risultati ottenuti per l'azione della potassa alcoolica e per lo scaldamento con alcool. ci sembra provato in

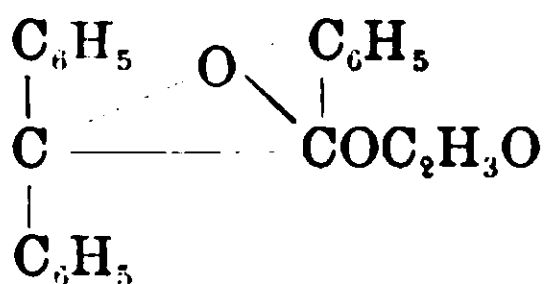
(¹) Monatshefte, t. 22, p. 613.
(²) Berichte, 38, 3137.
(³) Berichte, 37, 658.

modo convincente che il prodotto di addizione che si forma dall'azione della luce solare sopra un miscuglio di benzofenone ed acetato di benzile, sia veramente il monoacetato del trifenilglicol.

Evidentemente un comportamento simile debbono presentare altri chetoni rispetto all'acetato di benzile o composti analoghi, ed anche le aldeidi debbono poter dar luogo a reazioni interessanti. Una esperienza che abbiamo fatto con aldeide benzoica ed acetato di benzile non ci ha però fornito buoni risultati, probabilmente per la facilità con la quale la luce polimerizza la benzaldeide, come è stato constatato da Paternò e da Chieffi in parecchie altre reazioni.

Aggiungeremo infine che la presenza del benzopinacone fra i prodotti della reazione, indica che senza dubbio una parte del benzofenone abbia agito come ossidante sull'acetato di benzile. Lasciandosi guidare da altre reazioni analoghe, potrebbe supporsi siasi formato il composto:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ | & & | \\ CH & - & CH \\ | & & | \\ OC_2H_3O & & OC_2H_3O \end{array}$$

cioè il diacetilderivato del difenilglicol, ma come abbiamo detto non ci fu possibile d'isolare nessun altro composto. Potrebbe anche supporsi che la formazione del benzopinacone sia in relazione con la produzione di un composto meno idrogenato di quello che noi abbiamo supposto, e che il corpo da noi ottenuto fus. a 217° abbia realmente la costituzione:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & O & C_6H_5 \\ | & & | \\ C & \text{———} & COC_2H_3O \\ | & & \\ C_6H_5 & & \end{array}$$

ma le reazioni da noi ottenute non si spiegano egualmente con questa struttura e la differenza di H_2 in meno porta nella composizione una variazione che non è compatibile con le nostre analisi.

Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone.

Nota I di GUIDO BARGELLINI e GHERSCH AVRUTIN [1].

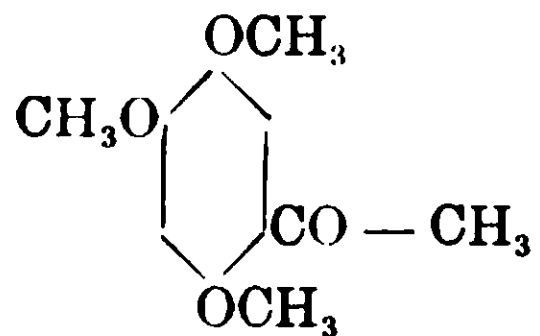
Colla presente comunicazione rendiamo noti alcuni dei resultati ottenuti in una serie di ricerche più estese da noi incominciate sui derivati deil'ossiidrochinone: descriviamo intanto la preparazione e le proprietà del 2-4-5-trimetossi-acetofenone che noi abbiamo ottenuto facendo agire il cloruro di acetile sull'etere trimetilico dell'ossiidrochinone in presenza di cloruro di alluminio sublimato.

Lo studio di questa sostanza ci sembrò interessante non solo perchè fondamentale per le altre nostre esperienze ohe presto pubblicheremo, ma anche perchè questo chetone poteva servirci a preparare sinteticamente nuovi calconi, composti importanti per le loro strette relazioni con diversi gruppi di sostanze naturali (idrocalconi, flavoni etc.).

Del trimetossi-acetofenone ottenuto abbiamo dimostrato la natura chetonica preparandone l'ossima e il semicarbazone.

La posizione in cui nell'anello benzenico entra il gruppo $-CO-CH_3$ è dimostrata dal fatto che ossidando il nostro chetone con $KMnO_4$ si ottiene acido asaronico, cioè l'acido 2-4-5-trimetossibenzoico che Butleroff e Rizza [2] ottennero per ossidazione dell'asarone.

Al nostro trimetossi-acetofenone deve quindi assegnarsi la costituzione seguente

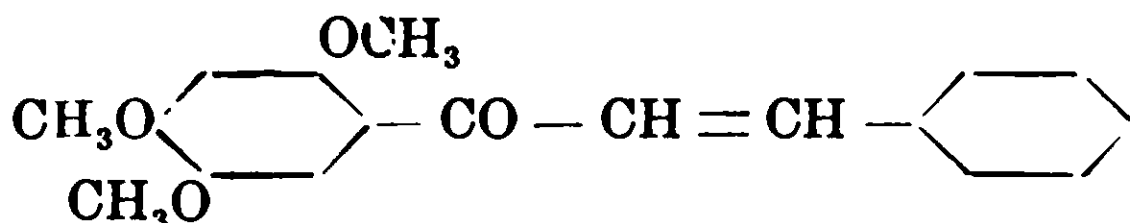
```
          OCH3
         /  \
  CH3O  |    |
        |    |CO — CH3
         \  /
          OCH3
```

e devesi ammettere che il gruppo $-CO-CH_3$ sia entrato rispettivamente in posizione orto, meta e para ai tre metossili, in analogia

(1) Questa Nota e la seguente furono presentate come tesi di laurea nella R. Università di Roma da G. Avrutin nel giugno 1910. Mentre queste Note erano in tipografia, è stato pubblicato nel luglio un lavoro di Reigrodski e Tambor (B., 43, 1964) in cui vengono descritti alcuni dei composti da noi preparati.

(2) Butleroff e Rizza, Giornale fisico chimico Russo, 19, 1.

a quello che si ammette comunemente per il gruppo — CHO dell'ossiidrochinon-aldeide di Gattermann e Köbner (1) e per il carbossile dell'acido ossiidrochinon-carbonico di Thiele e Jäger (2)

Il trimetossi-acetofenone da noi preparato, fatto reagire colle aldeidi aromatiche in presenza di KOH si condensa facilmente. dando origine a calconi del tipo

$$(CH_3O)_2(OCH_3)C_6H_2 - CO - CH = CH - C_6H_5$$

ben cristallizzati e colorati tutti in giallo vivo.

PARTE SPERIMENTALE

1-2-4-trimetossi-benzene. — Questo prodotto fu preparato dall'ossiidrochinon-triacetato col metodo indicato da Schüler (3) coll'aiuto, cioè, del solfato dimetilico. Nelle diverse preparazioni avemmo una rendita del 40–50 % in prodotto puro bollente a 247°.

2-4-5-trimetossi acetofenone. — In un pallone munito di refrigerante a ricadere chiuso con un tubo a cloruro di calcio si pongono gr. 20 di cloruro di alluminio sublimato ridotto in polvere e gr. 20 di cloruro di acetile mescolato con circa 50 cc. di solfuro di carbonio. Raffreddando il palloncino con una corrente di acqua vi si fa cadere a goccia a goccia la soluzione di gr. 11 di etere trimetilico dell'ossiidrochinone in circa 20 cc. di solfuro di carbonio. Comincia subito a svolgersi HCl mentre il cloruro di alluminio si trasforma in una massa pastosa verde che va diventando sempre più scura.

Dopo aver finito di aggiungere l'etere trimetilico dell'ossiidrochinone. si lascia stare 3 o 4 ore a temperatura ordinaria. agitando spesso e si riscalda infine a b. m. per un'ora o due finchè non si sviluppa più HCl. Si decanta allora il solfuro di carbonio e si decompone la massa resinosa rimasta nel palloncino con acqua fredda. Resta indisciolto un olio rosso pesante. Si estrae più volte con etere e l'etere si lava con una soluzione di NaOH la quale discioglie una piccola quantità di una sostanza oleosa rossa che

(1) Gattermann e Köbner, B., 32, 282.
(2) Thiele e Jäger, B., 34, 2837.
(3) Schüler, Arch. Pharm., 245, 262.

non ci siamo occupati di purificare e che è probabilmente un *etere dimetilico del triossi-aeetofenone,* formatosi per l'azione saponificante del cloruro di alluminio sull'etere trimetilico ohe è il prodotto principale della reazione.

L'etere, dopo il lavaggio con la soluzione di NaOH, si fa distillare: si ha un residuo oleoso giallognolo che per raffreddamento si solidifica. Rendita gr. 6. Il prodotto così ottenuto si scioglie discretamente nell'acqua bollente e per raffreddamento cristallizza in aghi bianchi raggruppati a mammelloni. Non è volatile in corrente di vapore. E' poco solubile nell'etere di petrolio bollente dal quale per raffreddamento cristallizza in aghi bianchi. Più facilmente si scioglie nel benzolo caldo e nel bromuro di etilene. E' molto solubile nell'alcool, nell'acido acetico e nell'acetone. Negli idrati alcalini non si scioglie affatto. Si scioglie facilmente in H_2SO_4 cono. dando una intensa colorazione giallo verdastra, che per aggiunta di HNO_3 diventa rossa aranciata. Dopo alcune cristallizzaz oni nell'acqua bollente potemmo averlo puro col punto di fusione costante 102°. Alla pressione di :3 mm. distilla tutto fra 285° e 290°.

Seccato nel vuoto sull'acido solforico fino a costanza di peso dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,235 { CO_2 gr. 0,5408 / H_2O gr. 0,1401

Donde per cento

Trovato: C 62,76; H 6,62

Calcolato per $C_{11}H_{14}O_4$: C 62,85; H 6,66

Di questa sostanza fu determinato il peso molecolare. Crioscopia in bromuro di etilene (gr. 41,755).

Sostanza	Concentrazione °/0	Abbassamento	P. M. Trovato
gr. 0,0990	0,237	0,140	199
gr. 0,1922	0,460	0,285	190
gr. 0,2759	0,660	0,400	194

P. M. Calcolato per $C_{11}H_{14}O_4 = 210$

Ebullioscopia in benzolo col metodo Landsberger.

Benzolo	Sostanza	Concentraz. °/0	Innalz.	P. M. Trovato
gr. 20,855	gr. 0,4755	2.33	0,28	222
gr. 19.58	gr. 0,7136	3.63	0.43	225
gr. 19,87	gr. 0,211	1.07	0,125	228

P. M Calcolato per $C_{11}H_{14}O_4 = 210$.

I dati analitici sono perciò concordanti con la formula di un trimetossi-acetofenone. Per stabilire in quale posizione rispetto ai tre gruppi metossilici è entrato nell'anello benzenico il gruppo — CO — CH_3, la sostanza fu sottoposta all'ossidazione con $KMnO_4$. La sostanza fu disciolta nell'acqua e alla soluzione fu aggiunto permanganato finchè a b. m. persisteva il colore rosso. L'eccesso di permanganato fu decomposto con qualche goccia di alcool metilico, l'ossido di manganese fu separato per filtrazione e il filtrato fu fatto concentrare a b. m. fino a piccolo volume.

Dopo aver acidificato con acido solforico, si estrasse con etere il quale, distillato. lasciò un residuo cristallino che fu fatto cristallizzare più volte nell'acqua bollente. Si ottenne così in aghetti bianchi fusibili a 142°-144° oome l'acido asaronico di Butleroff e Rizza ([1]). Nell'acido solforico concentrato si scioglie con leggera colorazione verdastra.

Nel nostro trimetossi-acetofenone, dunque, il gruppo —CO—CH_3 occupa rispetto ai tre gruppi metossilici una posizione analoga a quella che la catena propenilica occupa nell'asarone.

Ossima del 2-4-5-trimetossi-acetofenone. — Ad una soluzione alcoolica di gr. 1 di trimetossi-acetofenone si aggiunge una soluzione acquosa di gr. 0,5 di cloridrato di idrossilammina e gr. 0,7 di acetato di potassio. Il liquido si riscalda per due ore a b. m. a ricadere e infine si scaccia l'alcool per distillazione. Così si deposita una sostanza oleosa pesante che per raffreddamento si solidifica. Fatta cristallizzare dall'alcool diluito bollente, si ha in cristalli bianchi fusibili a 126°-127°.

Questa sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata.

Gr. 0,302 di sostanza dettero cc. 17 di N misurato a 760 mm. e 16°. Donde per cento:

Trovato: N 6,52.

Calcolato: per $C_{11}H_{15}O_4N$: N 6,22.

Semicarbazone del 2-4-5-trimetossi-acetofenone. — Gr. 1 di chetone si disciolgono in poco alcool metilico e alla soluzione si aggiunge una soluzione acquosa concentrata di gr. 1 di cloridrato di semicarbazide e gr. 1 di acetato di potassio. Il liquido si man-

([1]) Butleroff e Rizza, loc. cit.

tiene a temperatura ordinaria agitando continuamente. Dopo qualche tempo comincia a depositarsi il semicarbazone cristallino mentre le acque madri si colorano in giallo. Fatto cristallizzare nell'alcool bollente si ha in laminette fusibili a 186-188°. Questa sostanza fu seccata nel vuoto sull'acido solforico e analizzata.

Gr. 0,2113 di sostanza dettero cc. 28,5 di N misurati a 757 mm. e 13°. Donde per cento:

Trovato: N 15,79.

Calcolato: per $C_{12}H_{17}O_4N_3$: N 15,73.

2'-4'-5'-trimetossi-calcone. — Alla soluzione di gr. 1 di chetone e gr. 0,5 di aldeide benzoica in 20 cc. di alcool si aggiungono 5 cc. di soluzione di KOH al 45 °/₀. Dal liquido che si colora in giallo, dopo poco tempo cominciano a separarsi aghetti gialli la cui quantità dopo 24 ore non aumenta più. Si filtra e si fa cristallizzare nell'alcool diluito bollente dal quale per raffreddamento si depositano lunghi aghi gialli fusibili a 117°-118°. La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata.

Gr. 0,250 dettero gr. 0,6679 di CO_2 e gr. 0,136 di H_2O. Donde per cento.

Trovato: C 72,85; H 6,04.

Calcolato: per $C_{18}H_{18}O_4$: C 72,56; H 6,03.

La sostanza si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa aranciata.

4-2'-4'-5'-tetrametossi-calcone. — Fu preparato come il precedente da gr. 1 di chetone e gr. 0.7 di aldeide anisica. Fatto cristallizzare nell'alcool diluito bollente si ha in aghetti gialli fusibili a 123°-124°.

Gr. 0,2278 di sostanza seccata a 100° fino a peso costante, dettero gr. 0.5826 di CO_2 e gr. 0,1238 di H_2O. Donde per cento.

Trovato: C 69,73; H 6,03.

Calcolato per $C_{19}H_{20}O_5$: C 69,55; H 6,00.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con intensa colorazione rossa.

3-4-2'-4'-5'-pentametossi-calcone. — Fu preparato in maniera analoga ai precedenti calconi da gr. 1 di chetone e gr. 0,8 di al-

deide veratrica. Cristallizzato nell'alcool diluito bollente si ha in scaglie gialle fusibili a 155°.

La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata.

Gr. 0,2832 di sostanza dettero gr. 0,6960 di CO_2 e gr. 0,1585 di H_2O. Donde per cento.

Trovato: C 67,02; H 6,21.

Calcolato per $C_{20}H_{22}O_6$: C 67,00; H 6,10.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa.

2'-4'-5'-trimetossi-3-4-metilen-diossi-calcone. — Fu preparato come i precedenti da gr. 1 di chetone e gr. 0.7 di piperonalio. Si deposita come polvere cristallina giallo-rossa che è molto meno solubile nell'alcool dei precedenti calconi. Fatta cristallizzare da molto alcool bollente si ha in laminette gialle fusibili a 182°-183°. La sostanza fu seccata a 100° fino a peso costante e analizzata.

Gr. 0,2434 di sostanza dettero gr. 0,5901 di CO_2 e gr. 0,1254 di H_2O. Donde per cento.

Trovato: C 66,31; H 5,70.

Calcolato per $C_{19}H_{18}O_6$: C 66,70; H 5,25.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa violacea.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Sopra alcuni derivati dell'ossiidrochinone.

Nota II di GUIDO BARGELLINI e GHERSCH AVRUTIN.

L'ossiidrochinone si altera tanto facilmente che quando si tenta di applicare ad esso la sintesi degli ossichetoni di Nencki riscaldandolo p. es. con acido acetico e cloruro di zinco, tutto anne risce e non si può isolare alcun prodotto definito dalla reazione.

Per preparare un triossi-acetofenone corrispondente all'ossiidrochinone, noi cercammo di rimediare a questo inconveniente, riscaldando con acido acetico e cloruro di zinco, non l'ossiidrochinone, ma il suo triacetilderivato. In questa reazione però non si forma mai un prodotto unico, ma sempre in diversa quantità una sostanza bianca fusibile a 165-166° e una sostanza rossa fusibile a 200-202°,

Le medesime due sostanze (prive di cloro) si formano anche quando si riscalda il triacetil-ossiidrochinone con acido monocloracetico e cloruro di zinco, come se l'acido acetico nel primo caso e l'acido monocloracetico nel secondo caso agissero come solventi indifferenti.

Ripetendo la reazione senza solventi, cioè riscaldando semplicemente il triacetil-ossiidrochinone con cloruro di zinco, si ottengono i medesimi due composti.

Ambedue, sottoposti all'analisi, danno numeri concordanti colla formula più semplice

$$C_2H_2O$$

cioè colla formula $C_8H_8O_4$ di un triossi-acetofenone. colla formula $C_{10}H_{10}O_5$ di un mono-acetil-triossi-acetofenone, colla formula $C_{12}H_{12}O_6$ di un diacetil-triossi-acetofenone e colla formula $C_{14}H_{14}O_7$ di un triacetil-triossi-acetofenone.

E che veramente si tratti del triossi-acetofenone o di derivati più o meno acetilati di esso, lo dimostra il fatto che tanto dalla sostanza bianca, quanto dalla sostanza rossa, per eterificazione con solfato dimetilico, si può ottenere il medesimo trimetossi-acetofenone descritto nella Nota precedente, onde resta anche dimostrata con questa esperienza la posizione che il gruppo $\overset{4}{-}CO-CH_3$ va ad occupare nell'anello benzenico in questi due composti.

Siccome la sostanza bianca si trasforma in sostanza rossa per lunga ebollizione con acqua o con acidi, essa deve essere un prodotto più acetilato della sostanza rossa la quale è probabilmente il triossi-acetofenone.

La diretta determinazione quantitativa degli acetili non da buoni risultati.

Facendo la saponificazione con una soluzione alcalina titolata si ha imbrunimento del liquido e si hanno numeri differenti secondo la durata e l'intensità del riscaldamento (la sostanza bianca però nelle stesse condizioni consuma sempre una quantità di alcali maggiore che quella rossa). D'altra parte se si fa la saponificazione con acido solforico non c'è mai da esser sicuri se sono stati saponificati soltanto gli acetili uniti agli ossidrili fenici oppure anche il $CO-CH_3$ unito all'anello benzenico. come spesso in simili casi è stato riscontrato ([1]).

([1]) Klages, B., 32, 1553.

Abbiamo incominciato una serie di determinazioni di pesi molecolari (dalle quali per ora sembra che la sostanza bianca sia un diacetil-triossi-acetofenone) mentre abbiamo in corso esperienze per acetilare o benzoilare gli ossidrili fenici liberi nei due composti. Avendo osservato inoltre che la sostanza bianca e la sostanza rossa danno origine a fenilidrazoni, speriamo coll'analisi di questi, di poter risolvere la questione del numero di acetili contenuti nelle nostre due sostanze.

Contemporaneamente studiamo come si comportano gli acetilderivati di altri fenoli quando si riscaldano con acido acetico e cloruro di zinco.

Dovendo uno di noi lasciare questo Istituto, comunichiamo ora soltanto i risultati sicuri che abbiamo finora ottenuti, riserbandoci di completare e pubblicare in seguito le esperienze per decidere la formula di queste due sostanze e per interpretare il meccanismo della reazione.

PARTE SPERIMENTALE.

Il *triacetil-ossiidrochinone* necessario come prodotto di partenza fu preparato col l'elegante metodo di Thiele [1] che consiste nel far agire l'anidride acetica sul chinone in presenza di poco acido solforico concentrato. Dopo cristallizzazione nell'alcool bollente, si fonde a 97°.

Azione dell'acido acetico e cloruro di zinco. — Gr. 45 di $ZnCl_2$ fuso furono disciolti in gr. 45 di acido acetico glaciale e nella soluzione riscaldata a bagno di paraffina a 140° furono versati gr. 30 di triacetil-ossiidrochinone. Questo si disciolse subito: nel riscaldamento poi il liquido diventò sempre più denso e di colore rosso granato scuro. Dopo 15 o 20 minuti di riscaldamento si gettò il prodotto della reazione in 250 cc. di acqua. Si depositó dopo breve tempo una sostanza rossa cristallina che fu filtrata e fatta asciugare. Se la temperatura della reazione ha oltrepassato 140°-145° il prodotto è invece impuro e resinoso.

Il prodotto della reazione è una mescolanza di due sostanze che potemmo separare facilmente per mezzo del benzolo bollente nel quale si discioglie una sostanza bianca che cristallizza per raffreddamento, mentre non viene disciolta dal benzolo una sostanza

[1] Thiele, B., 31, 1247.

rossa fusibile a temperatura più alta, che si purifica poi facendola cristallizzare nell'acqua bollente.

Da gr. 60 di triacetil-ossiidrochinone ottenemmo gr. 33 di prodotto greggio, dal quale per mezzo del benzolo separammo gr. 12,5 di sostanza bianca pura cristallizzata nel benzolo: la parte insolubile rossa dopo essere stata cristallizzata nell'acqua bollente con carbone animale pesava gr. 9.5.

In un'altra preparazione da gr. 30 di triacetil-ossiidrochinone avemmo gr. 15 di prodotto greggio da cui potemmo isolare gr. 5 di sostanza bianca pura e gr. 7 di sostanza rossa pura.

Da questi esempi si vede che nelle diverse preparazioni questi due composti non si formano sempre nelle stesse proporzioni l'uno rispetto all'altro.

Sostanza rossa. — La parte rossa insolubile nel benzolo fu purificata facendola cristallizzare più volte nell'acqua bollente da cui si deposita per lento raffreddamento in magnifici aghi color rosso granato che si fondono a 200-202°, decomponendosi.

Quando si fa raffreddare bruscamente la soluzione acquosa calda e, agitando, si disturba la cristallizzazione, si ottengono piccoli aghetti rosei che, scaldati a 100° divengono di colore rosso aranciato.

I. Gr. 0,2306 di sostanza seccata a 100° fino a peso costante dettero gr. 0,4820 di CO_2 e gr. 0,0955 di H_2O.

II. Gr. 0,2428 di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico fino a peso costante dettero gr. 0.5103 di CO_2 e gr. 0,1081 di H_2O. Donde per cento.

	Trovato			Calcolato per
	I	II	Media	$(C_2H_2O)^n$
C	57.00	57.30	57.15	57.14
H	4,60	4,94	4,77	4,76

Questa sostanza è pochissimo solubile nel cloroformio e nel solfuro di carbonio, quasi insolubile nel benzolo, nella ligroina e nel bromuro di etilene. Si scioglie nell'acqua bollente, nell'alcool, nell'etere, etere acetico, acetone, acido acetico. Si scioglie facilmente anche nella piridina.

Nell'idrato sodico diluito a freddo si scioglie con colorazione giallo verdastra. E' solubile nell'acido solforico conc. con colora-

zione giallo verdastra che, per aggiunta di HNO_3 diventa rossa aranciata.

Sostanza bianca. — La sostanza bianca solubile nel benzolo fu purificata facendola cristallizzare più volte nel benzolo bollente dal quale per raffreddamento si deposita in squame bianche argentee fusibili a 165-166°. La sostanza seccata a 100° fino a peso costante dette all'analisi i seguenti risultati:

	Sostanza	CO_2	H_2O
I.	gr. 0,2681	gr. 0,5636	gr. 0,1166
II.	» 0,2870	» 0.5942	» 0,1256
III.	» 0,2161	» 0,4564	» 0,0984
IV.	» 0,2990	» 0,6250	» 0,1360

Donde per cento.

	Trovato					Calcolato per
	I	II	III	IV	Media	$(C_2H_2O)^n$
C	57,30	56,50	57,18	57,00	57,09	57,14
H	4.83	4,85	5,05	5,05	4.87	4.76

Questa sostanza si discioglie molto facilmente nell'alcool, etere. acetone, acido acetico, etere acetico, poco nel cloroformio e nel solfuro di carbonio: è insolubile nella ligroina che la fa precipitare dalle soluzioni benzeniche. Si scioglie facilmente anche nella piridina.

Nell'acqua bollente si discioglie e per raffreddamento cristallizza inalterata. Se però si fa bollire a lungo la soluzione acquosa. la sostanza bianca si trasforma parzialmente nella sostanza rossa fusibile a 200-202°. La stessa trasformazione avviene per lunga ebollizione con HCl o con H_2SO_4 diluiti: mai però abbiamo potuto osservare una trasformazione quantitativa.

La sostanza bianca si discioglie nell'idrato sodico diluito a freddo con colorazione giallo verdastra che per ebollizione diventa rosso bruna.

Nell'acido solforico conc. si discioglie dando una colorazione giallo verdastra che per aggiunta di HNO_3 diventa rossa aranciata.

Azione dell'acido cloracetico e cloruro di zinco sul triacetilossiidrochinone. — Gr. 15 di $ZnCl_2$ fuso e ridotto in piccoli pezzi furono mescolati con gr. 15 di acido monocloracetico e gr. 10 di

triacetil-ossiidrochinone e la mescolanza fu scaldata a 140° per 15-20 minuti. Anche in questo caso si ottiene un prodotto greggio *privo di cloro* che è una mescolanza di sostanza bianca fusibile a 165-166° e sostanza rossa fusibile a 200-202° con decomposizione. Queste due sostanze furono separate per mezzo del benzolo e purificate nella maniera indicata per i prodotti precedentemente descritti

Gr. 0,2511 di sostanza bianca dettero gr. 0.526 di CO_2 e gr. 0,1055 di H_2O. Donde per cento

Trovato: C 57.13; H 4,67.

Calcolato per $(C_2H_2O)^n$: C 57.14; H 4,76.

Gr. 0,3116 di sostanza rossa dettero gr. 0,6542 di CO_2 e 0.1350 di H_2O. Donde per cento.

Trovato: C 57,25; H 4,81.

Calcolato per $(C_2H_2O)^n$: C 57,14; H 4,76.

Azione del cloruro di zinco solo sul triacetil-ossiidrochinone. — Gr. 20 di triacetil-ossiidrochinone furono mescolati con gr. 20 di cloruro di zinco fuso e ridotto in piccoli pezzi e la mescolanza fu riscaldata a 140° per 15-20 minuti. Il prodotto della reazione che è un liquido denso rosso scuro venne gettato nell'acqua: dopo qualche ora cominciò a depositarsi una sostanza solida rossa.

In questa reazione si forma una quantità di resina rossa incristallizzabile maggiore che nelle reazioni precedenti. Dal prodotto greggio potemmo però isolare nella maniera sopra indicata la sostanza bianca fusibile a 165-166° e la sostanza rossa fusibile a 200-202° perfettamente identiche alle due sostanze precedentemente descritte. Mescolate con le analoghe sostanze ottenute con l'acido acetico o con l'acido cloracetico non si ha abbassamento del punto di fusione: onde credemmo inutile analizzarle di nuovo.

Trasformazione in trimetossi-acetofenone. — Seguimmo a questo scopo lo stesso metodo che seguì Schüler (1) nella trasformazione del triacetil-ossiidrochinone in etere trimetilico dell'ossiidrochinone. In una soluzione di gr. 5.5 di sodio metallico in cc. 200 di alcool metilico furono disciolti gr. 10 di *sostanza bianca* e vi si aggiunsero poi, raffreddando e agitando continuamente gr. 60 di solfato dimetilico. Dopo mezz'ora questo liquido fu mescolato con

(1) Schüler, Arch. Pharm., 245, 262.

300 cc. di soluzione di NaOH al 5 % e fu fatto distillare l'alcool metilico.

Dopo raffreddamento si estrasse con etere il quale svaporato, lasciò un residuo bianco cristallino di trimetossi-acetofenone perfettamente identico in tutti i suoi caratteri a quello descritto nella Nota precedente. Fatto cristallizzare nell'acqua bollente, si depositò in aghetti bianchi fusibili a 102°.

Rendita 40-50 %.

La sostanza rossa, trattata con solfato dimetilico nelle identiche condizioni, dette il medesimo trimetossi-acetofenone fusibile a 102°.

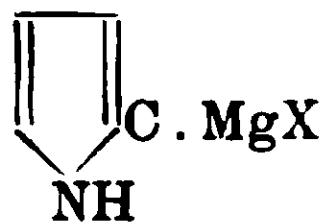
Roma, Istituto Chimico della R. Università

Sintesi metallo-organiche nel gruppo del pirrolo Pirrilalchilchetoni.

Nota II di BERNARDO ODDO.

(Giunta il 21 febbraio 1910).

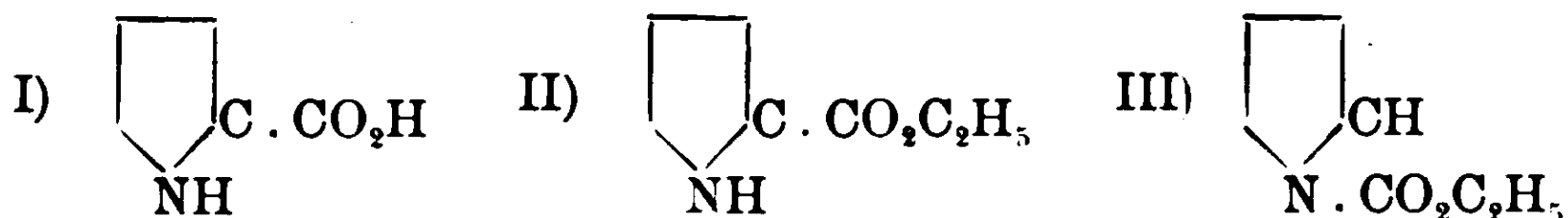
Recentemente [1] ho mostrato che facendo agire i composti organomagnesiaci misti sul pirrolo si forma un composto, a cui ho attribuito la formola:

$$\text{C}_4\text{H}_3\text{NH}\cdot\text{C.MgX}$$

col radicale cioè alogeno-magnesiaco legato al carbonio in posizione α. anzichè all'azoto, perchè per azione dell'anidride carbonica mi ha fornito l'acido α-carbopirrolico (I); e per quella dell'ester clorocarbonico l'ester etilico corrispondente (II).

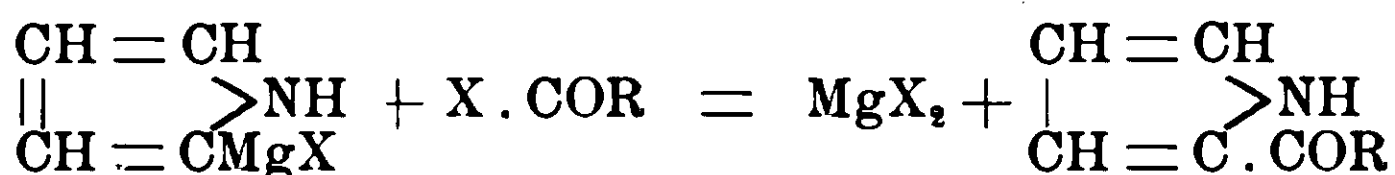
Feci osservare inoltre con quanta facilità e buon rendimento avvengano tali reazioni: mentre è noto che impiegando il pirrolato

(1) B. Oddo. « Sull' iodiomagnesiopirrolo ed il suo impiego per la sintesi di composti pirrolici » Gazz. chim. ital. 39, I, pag. 649 (1909). Vedi inoltre i Rendiconti del VII Congresso internazionale di chimica applicata tenutosi a Londra nel maggio e giugno dell'anno scorso.

potassico, come s' è fatto finora, l'acido carbopirrolico si ottiene soltanto alla temperatura di fusione e con scarso rendimento; e con l'ester clorocarbonico si forma il tetroluretane (III).

I) $C_4H_3(NH).CO_2H$ II) $C_4H_3(NH).CO_2C_2H_5$ III) $C_4H_4(N.CO_2C_2H_5)$

Il carbomagnesiopirrolo prometteva quindi di riuscire adatto alla sintesi dei composti pirrolici colle catene in posizione α. ed i risultati che comunico in questa nota, sullo studio dell'azione dei cloruri d'acidi. mi hanno pienamente confermato le previsioni.

Questi corpi reagiscono molto energicamente sul derivato alogeno magnesiaco del pirrolo. tantochè si rende necessario diluirli con etere anidro e raffreddare il pallone nel quale si compie la reazione. Si ottiene subito l'eliminazione della parte minerale, e i due residui organici $-C_4H_3(NH)$ e $-COR$ si uniscono facilmente dando luogo esclusivamente, per quanto ho visto finora. a degli α-pirrilalchilchetoni:

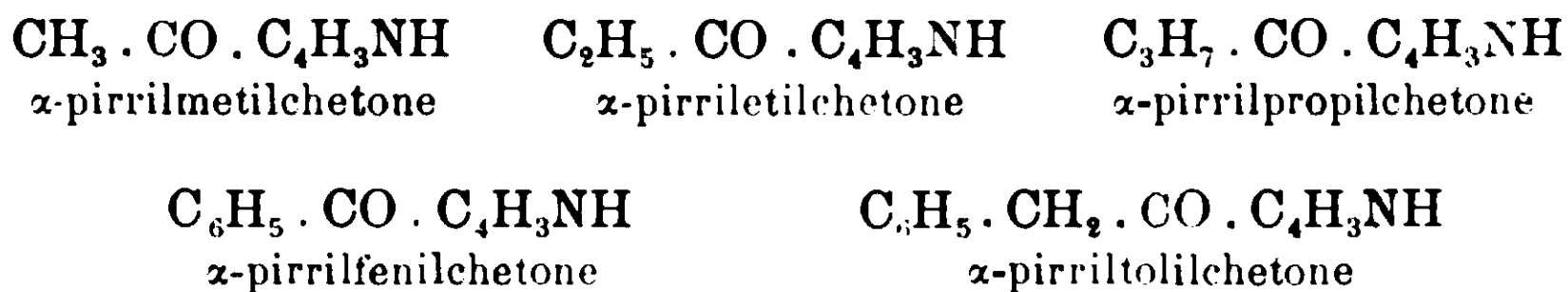
$$\begin{matrix} CH = CH \\ | \quad\quad > NH \\ CH = CMgX \end{matrix} + X.COR = MgX_2 + \begin{matrix} CH = CH \\ | \quad\quad > NH \\ CH = C.COR \end{matrix}$$

Gli α-pirrilalchilchetoni da me finora ottenuti, e di cui ho confermato la costituzione preparandone gli idrazoni. e di qualche termine facendone anche l'ossidazione, sono i seguenti:

$CH_3.CO.C_4H_3NH$ α-pirrilmetilchetone

$C_2H_5.CO.C_4H_3NH$ α-pirriletilchetone

$C_3H_7.CO.C_4H_3NH$ α-pirrilpropilchetone

$C_6H_5.CO.C_4H_3NH$ α-pirrilfenilchetone

$C_6H_5.CH_2.CO.C_4H_3NH$ α-pirriltolilchetone

I rendimenti sono buoni, essi raggiungono il 50-60 % per i cloruri acidi alifatici e per quelli aromatici anche l'80 % [1].

Quale importanza abbia questa reazione è facile dimostrarlo; difatti dei due metodi coi quali si erano potuti preparare finora i pochi termini che sono noti, uno soltanto riusciva talvolta utile

[1] Per ottenere questi buoni rendimenti, dirò una volta per sempre, che è necessario impiegare il cloruro d'acido esente perfettamente di acido cloridrico: basterà quindi distillarlo poco prima che dovrà essere impiegato. È bene anche farlo agire sull'iodiomagnesiopirrolo appena preparato.

ed è fondato sull'azione delle anidridi d'acidi sul pirrolo. Però con questo prooesso anzitutto avviene che il radicale acido si attacca in parte all'azoto ed in parte al carbonio, per cui si ottengono sempre i due isomeri che bisogna separare; i rendimenti poi, sono inferiori a quelli da me ottenuti; lo sono già impiegando l'anidride acetica, ed ancora di più con le altre anidridi, quale la benzoica, ccn la quale si formano notevoli quantità di materia resinosa [1].

L'altro processo ohe era stato pure tentato, era quello dell'azione dei cloruri d'acidi sul pirrolato potassico. La reazione è molto viva ed evidentemente si svolge in modo analogo della precedente con formazione simultanea dei due isomeri; però col cloruro di acetile s'è ottenuto principalmente il derivato all'azoto [2]; e col cloruro di benzoile, mentre Ciamician e Dennstedt [3] non erano riusciti ad isolare alcun prodotto, Pictet [4] ottenne soltanto l'N-benzoilpirrolo.

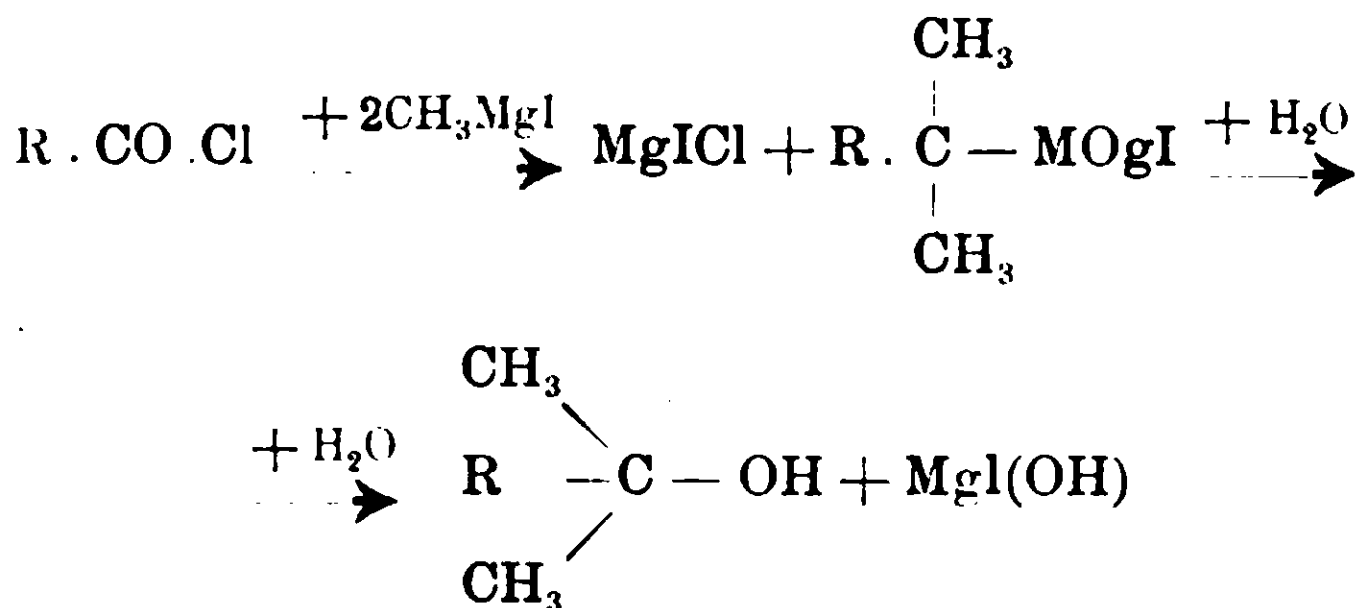
Altri cloruri non sono stati studiati.

L'iodiomagnesiopirrolo presenta inoltre il vantaggio notevole di prestarsi bene alla preparazione di qualunque termine, per cui il suo impiego è d'indole generale; difatti oltre che per i termini che descriverò in questa nota, ho ottenuto già buoni risultati con altri cloruri d'acidi, di cui alcuni interessanti: basterá citare quello coi cloruri dell'acido nicotico e picolico, dei quali descriverò presto i corrispondenti composti e derivati.

E prima di passare alla descrizione del processo farò notare il diverso comportamento di questo organo-magnesiaco del pirrolo in confronto ai comuni prodotti di Grignard. Questi reagiscono pure energicamente con i cloruri d'acidi, ma non conducono a corpi a funzione chetonica [5], perchè appena formati reagiscono col rimanente composto organo metallico con formazione di alcooli terziari:

[1] Ciamician e Dennstedt, Gazz. chim. it. *15*, pag. 9 (1885).
[2] Ciamician e Dennstedt., Gazz. chim. it., *13*, pag. 455 (1883).
[3] Gazz. chim. it., *15*, pag. 9 (1885).
[4] Berichte, *37*, 2796 (1904).
[5] Comp. rend. *132*, pag. 683.

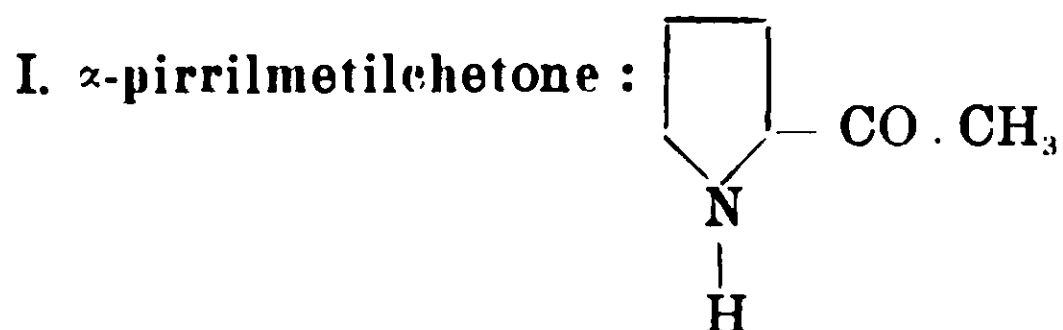
$$R.CO.Cl \xrightarrow{+2CH_3MgI} MgICl + R.\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}} - MOgI \xrightarrow{+H_2O}$$

$$\xrightarrow{+H_2O} \begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ R - C - OH + MgI(OH) \\ CH_3 \diagup \end{matrix}$$

e ciò avviene anche facendo cadere il composto organo-metallico sul cloruro d'acido.

Sotto questo punto di vista il carbomagnesiopirrolo si comporta come i zincoderivati mediante i quali si può arrivare ad un chetone, secondo il metodo di Freund, o ad un alcool terziario, secondo il metodo di Boutleroff.

Mentre continuo lo studio dell'azione dei cloruri d'acidi, come ho detto, cercherò di estendere l'impiego dell'iodiomagnesiopirrolo alla sintesi di alcaloidi, di polipeptidi pirrolici, nei quali il nucleo pirrolico si trovi come tale o idrogenato, e all'introduzione dei radicali alcoolici e di altri radicali organici nella posizione α del pirrolo ed omologhi.

PARTE SPERIMENTALE.

I. α-pirrilmetilchetone : $C_4H_3(NH) - CO.CH_3$

Preparato l'iodiomagnesiopirrolo, secondo le indicazioni date nel citato lavoro, vi ho fatto agire, operando al riparo dell'umidità, la quantità calcolata di cloruro di acetile. Questo cloruro d'acido reagisce energicamente: ogni goccia venendo a contatto col nuovo composto organo metallico produce un sibilo come di ferro rovente immerso nell'acqua, e si ha proiezione di una sostanza solida rosso-carica, costituita dalla parte minerale che si elimina.

Conviene quindi diluire il cloruro di acetile con etere anidro e raffreddare esternamente il pallone con miscela frigorifera. Dopo qualche ora di digestione alla temperatura ordinaria, si aggiunge

del ghiaccio pesto, si distilla l'etere, ed il residuo si distilla a vapor d'aoqua. Fin dalle prime frazioni passa un liquido oleoso che col raffreddamento si rapprende tutto e facilmente in una bella sostanza cristallina bianca.

Le diverse frazioni cristalliae ottenute, dopo averle raccolte separatamente ed asciugate, fondono tutte fra 88 e 89°, e basta una cristallizzazione dall'acqua perchè si abbiano a punto di fusione 90°. Dalle acque madri, per estrazione con etere si ottiene un'altra frazione della stessa sostanza sempre a p. f. 90°.

Una determinazione di azoto, mi diede i numeri seguenti:

Sostanza impiegata gr. 0,1378: N trovato cc. 15,60 alla temp. di 15° ed alla pressione di mm. 748 di mercurio.

Calcolato per C_6H_7ON: N 12,85, trovato %: N 13,04.

Esso è dunque il pirrilmetilchetone di cui presenta tutte le altre proprietà. Difatti distilla inalterato a 218° e la sua soluzione in acqua bollente, per l'aggiunta di una soluzione concentrata di nitrato di argento e di alcune gocce di armoniaca dà, dopo un po' di tempo, un precipitato bianco cristallino, che è il derivato argentico: $C_4H_3(COCH_3)NAg$.

Fornisce facilmente un idrazone col metodo che descriverò avanti per altri idrazoni non conosciuti, che fonde come era noto a 146° ed all'analisi mi ha fornito i seguenti risultati:

Gr. 0,1650 di sostanza diedero cc. 29,61 di N misurati a 11° e 757 mm. di Hg.

Calcolato per $C_{12}H_{13}N$: N 21,10; trovato %: N 21,20.

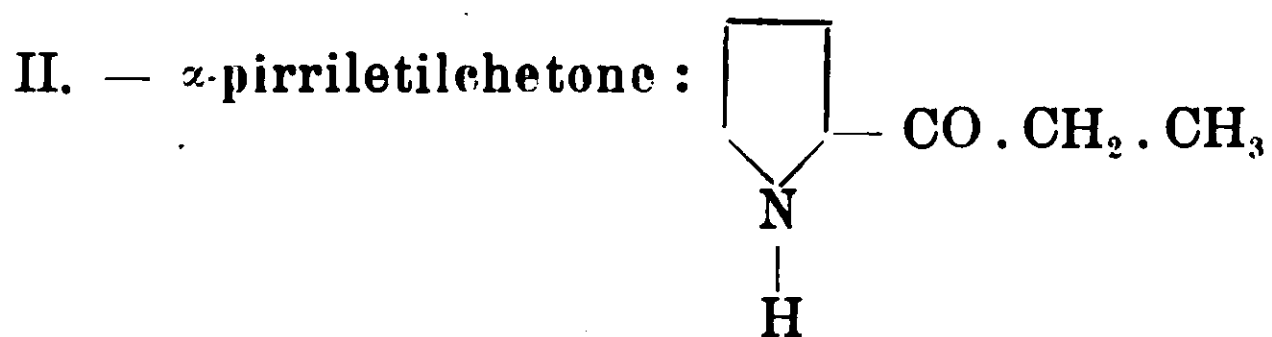
Ho visto inoltre che trattato con ioduro di magnesiometile l'idrogeno imidico, rimasto libero, determina sviluppo di metano e si ottiene il derivato alogeno magnesiaco corrispondente, sotto forma di polvere fina bianca che scomposto con acqua ridà il chetone inalterato e precipita della magnesia.

L'α-pirrimetilchetone fu preparato per la prima volta da R. Schiff [1], ma egli ritenne che il radicale acido si fosse legato all'azoto. Ciamician e Dennstedt, qualche anno dopo [2] dimostrarono che nel composto di Schiff l'acetile era legato al C in posizione α- e

(1) Berichte Chem. Gesel., X, p. 1500 (1877).

(2) Gazz. chim. ital., *13*, pag. 455 (1883); *15*, p. 11 (1885).

lo chiamarono percio anche pseudoacetilpirrolo, e separarono inoltre l' isomero col radicale unito all'azoto che si forma simultaneamente.

II. — α-pirriletilchetone : $C_4H_3NH - CO.CH_2.CH_3$

Il cloruro di propionile reagisce energicamente come il suo omologo inferiore sul carbomagnesiopirrolo. ed il prodotto che ne risulta è costituito da α-pirriletilchetone, che ho isolato sottoponendo prima per più volte all'ebollizione con dell'acqua in presenza di nero animale il prodotto che rimane dopo aver eliminato l'etere, e poi estraendo con etere le diverse soluzioni acquose ottenute. Per eliminazione del solvente si separano degli aghi incolori fusibili a 52°.5, che distillano inalterati a 225°.

Questo corpo si discioglie senza alterarsi nella potassa bollente e si separa da essa sotto forma cristallina per raffreddamento.

Trattato in soluzione ammoniacale calda con nitrato di argento dà un precipitato bianco cristallino, che all'analisi corrisponde per la formola $C_4H_3(COCH_2CH_3)NAg$.

Sostanza impiegata gr. 0,1684: Ag. 0,0786.

Calcolato per C_7H_8ONAg: Ag 46,92; trovato °/₀ Ag 46,66.

Come l'omologo inferiore reagisce con ioduro di magnesiometile con sviluppo di metane e dà il derivato alogeno magnesiaco che non ho analizzato.

L'α-propionilpirrolo era stato ottenuto da Dennstedt e Zimmermann [1] riscaldando pure un miscuglio di pirrolo, anidride propionica e propionato sodico. Anche in questo caso si formano i due isomeri azo- e carbo-pirrilpropionile.

Contrariamente però a quanto affermano questi due chimici anche questo chetone è distillabile a vapor d'acqua, e così in altre preparazioni, fatte col mio processo, mi sono avvalso di questo metodo per separarlo ed averlo quasi puro. Ho potuto anzi osservare, che trattando, il residuo della distillazione a vapore, con miscuglio di alcool ed acqua a caldo, dopo qualche giornata di riposo si separa una sostanza a piccoli grumi, che fonde a 72-73°.

(1) Berichte deut. Chem. Ges., 20 p. 1760.

Data la piccola quantità che se ne ottiene, non ho potuto vedere finora se si tratta di un isomero del pirriletilchetone, che potrebbe essere con tutta probabilità il β-derivato. perchè come avviene per l'acetilpirrolo, l' N propionilpirrolo dovrebbe fondere a temperatura più bassa, e dovrebbe essere più volatile, a vapor d'acqua dell' isomero con l'acile in posizione α.

Preparazione del fenilidrazone:

$$\begin{array}{l} CH_2 . CH_3 \\ | \\ C = (N_2H)C_6H_5 \\ | \\ C_4H_3NH \end{array}$$

Questo nuovo corpo l' ho ottenuto aggiungendo alla soluzione bollente alcoolica del chetone. diluita con poca acqua, l'acetato di fenilidrazina e riscaldando ad incipiente ebollizione per qualche minuto, si forma subito un precipitato in parte sotto forma oleosa che col raffreddamento si rappiglia in una massa rosso-vinosa.

Da un miscuglio a parti uguali di alcool ed acqua cristallizza in lunghi aghi quasi bianchi, che raccolti ed asciugati pigliano una tinta leggermente paglierina. Ricristallizzati dallo stesso solvente fondono a 111-112°.

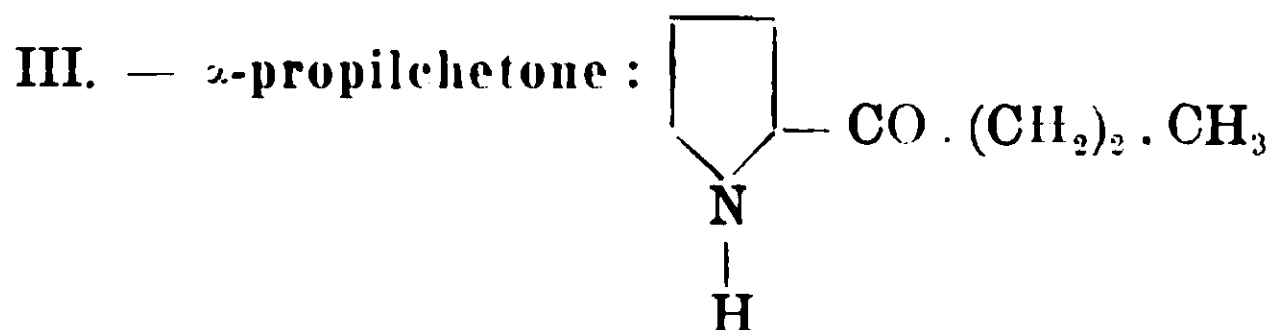
Una determinazione di azoto diede i numeri concordanti colla formula sudetta:

Sostanza impiegata: gr. 0,1120: N cc. 18,64 a 12° e 760 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{13}H_{15}N_3$: N 19,71 ; trovato %: N 19,75

Il fenilidrazone del pirriletilchetone è molto solubile in alcool ed in etere etilico anche a freddo; meno solubile in benzolo ed in etere di petrolio: portandolo all'ebollizione con acido cloridrico diluito ridà fenilidrazina e pirriletilchetone inalterato.

III. — α-propilchetone:

$$C_4H_3(NH)—CO . (CH_2)_2 . CH_3$$

Questo corpo, non ancora conosciuto, l' ho preparato analogamente agli altri alchilpirrilchetoni per azione del cloruro dell'acido butirrico sul carbomagnesio-pirrolo.

La reazione avviene anch'essa energicamente, per lo meno da principio. Basta però diluire il cloruro con etere anidro, raffreddare il pallone della reazione con acqua e fare le aggiunte a piccole riprese perchè si compia regolarmente.

Ogni goccia della soluzione eterea del cloruro di butirrile produce la formazione di una sostanza solida rosso carica, che per agitazione si trasforma in un olio rossobruno. Dopo qualche ora di riposo ho trattato con acqua resa alcalina con $NaHCO_3$, poi ho distillato a vapor d'acqua Passano prima poche gocce di pirrolo e subito dopo un liquido denso che per raffreddamento con acqua si rapprende subito in una bella sostanza bianca, in squamette che ricordano quelle dell'acido borico cristallizzato, che si purifica ricristallizzandolo una o due volte dall'acqua bollente.

Nel pallone a distillare rimane un po' di sostanza resinosa da cui non si ricava nulla estraendo nè con acqua. nè con acqua ed alcool All'analisi ha dato i numeri seguenti:

1° Sostanza impiegata gr. 0,2506: CO_2 gr. 0,6441; H_2O gr. 0.1836.

2° » » gr. 0,3759: CO_2 gr. 0,9662; H_2O gr. 0,2769.

Trovato %			Calcolato per $C_8H_{11}ON$
	I	II	
C	70,09	70,11	70,07
H	8.14	8.20	8,02

Il C-butirrilpirrolo fonde a 48,5° e distilla inalterato a 235-237° a pressione ordinaria, dando un liquido incoloro che si rapprende subito, in una massa bianca costituita da cristalli aghiformi. E' solubile anche a freddo nell'alcool, nella benzina, nell'etere di petrolio e nell'etere etilico; odora un po' di acido butirrico.

Presenta il comportamento chimico dei suoi omologhi inferiori' e cioè si scioglie nelle soluzioni bollenti di idrati alcalini e col raffreddamento ne riscristallizza inalterato. La sua soluzione in acqua bollente, per aggiunta di nitrato d'argento e qualche goccia di ammoniaca, dà subito un precipitato bianco, che annerisce alla luce. solubile in eccesso di ammoniaca.

All'analisi gr. 0,1246 di sostanza diedero gr. 0,0533 di Ag.

Calcolato per $C_8H_{10}ONAg$.: Ag 42,50; trovato %: Ag 46.69.

Preparazione del fenilidrazone $\begin{array}{l}(CH_2)_2 . CH_3 \\ | \\ C = (N_2H)C_6H_5 \\ | \\ C_4H_3NH\end{array}$

L'ho ottenuto in modo analogo ai precedenti idrazoni. Le goccioline che si separano riscaldando la soluzione alcoolica del chetone con acetato di fenilidrazina, disciolto nell'acqua, col raffreddamento solidificano, e cristallizzano dei lunghi aghi che fondono alla stessa temperatura della porzione amorfa. Purificate ambedue ripetutamente dall'etere di petrolio, in presenza di nero d'animale, forniscono cristalli con leggera colorazione paglierina e con un p.f. di 80.5°.

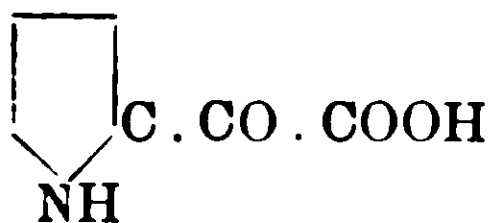
All'analisi: g. 0,1704 di sostanza diedero cc. 27.30 di N a 16° e 747 mm. di mercurio.

Calcolato per $C_{14}H_{17}N_3$: N 18,49 ; trovato %: N 18,30.

Il nuovo corpo si scioglie a caldo in benzolo ed etere di petrolio. è molto più facilmente solubile in alcool. Bollito con acido cloridrico diluito si scinde in fenilidrazina ed in C.propionilpirrolo.

Ossidazione dell'α-pirrilpropilchetone. — Le esperienze ora descritte dimostrano sufficientemente che il composto che si ottiene per azione del cloruro di butirrille sull'iodiomagnesiopirrolo, si deve considerare come un omologo superiore del pseudoacetilpirrolo, col radicale butirrico legato cioè al carbonio ed in posizione α.

A maggiore conferma ho voluto ossidarlo per vedere se, analogamente al C.acetilpirrolo si potesse arrivare all'acido chetocarbonico della formola [1]:

$$\text{(pirrolo, NH) } C . CO . COOH$$

A gr. 0.50 di C.butirrilpirrolo, disciolto a caldo in 50 cmc. di acqua alcalinizzata con idrato potassico, ho aggiunto a poco a poco gr. 2,30 di permanganato di potassio disciolto in 80 cmc di acqua.

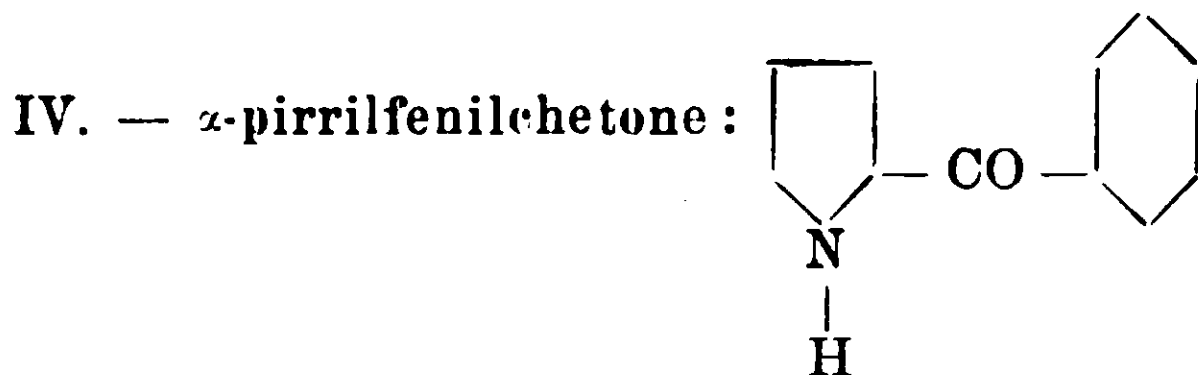
La decolorazione avviene istantaneamente, così che ho filtrato dopo di aver riscaldato solamente per circa 10 minuti, ed il liquido

[1] Ciamician e Dennstedt, Gazz. chim. ital. *13*, p. 455. (1883).

filtrato, acidificato con acido solforico diluito, venne estratto ripetutamente con etere. Per completa evaporazione del solvente ottenni dei lunghi aghi attaccati alle pareti del recipiente e dei ciuffetti di cristalli aghiformi nel fondo del recipiente stesso. Fondono con rigonfiamento della massa fra 80 83^{0}; si sciolgono negli idrati e nei carbonati alcalini o riprecipitano con gli acidi in seguito a concentrazione della soluzione.

Messi ad essicare prima nel vuoto e poi cristallizzati due volte dal benzolo bollente in presenza di carbone animale, fondono con decomposizione a 112^{0},5 (p. f. dell'ac. chetopirrolico 113-115^{0}).

Riscaldando l'acido cloridrico si forma una colorazione rosso-carminio intensa; aggiungendo una base si ha una tinta giallo verdastra e poi di nuovo rossa per acidificazione ([1]).

IV. — α-pirrilfenilchetone: — CO —
N
H

L'α-pirrilfenilchetone era stato preparato con una reazione analoga a quella del pirrilmetilchetone e del pirril-etiletilchetone ([2]) riscaldando cioè in un apparecchio a ricadere in un bagno ad olio a 200-240^{0} per circa 8 ore, pirrolo, anidride benzoica e benzoato di sodio. Questa reazione offre però maggiori difficoltà perchè dà origine a notevoli quantità di materia resinosa oltre che sempre ai due isomeri di cui quello col radicale acido legato all'azoto non si è riuscito a purificarlo. Pictet ([3]) l'ottenne inoltre facendo passare i vapori dell'N-benzoilpirrolo in un tubo riscaldato al rosso incipiente ma questo metodo non ha evidentemente che un interesse tutto teorico.

Da gr. 6 di pirrolo io ho ottenuto gr. 8 di C.benzoilpirrolo quasi puro facendo agire il cloruro di benzoile sull'iodiomagnesio pirrolo.

La reazione condotta sempre come nei casi precedenti avviene meno energicamente che col cloruro di acetile, e basta raffreddare con acqua corrente il pallone della reazione e diluire con etere

([1]) Idem.
([2]) Ciamician e Dennstedt, l. c.
([3]) L. c.

anidro perchè si compia in modo regolare. Dopo il riposo di una notte si nota perfettamente la parte minerale al fondo del pallone e lo strato etereo che tiene in soluzione il prodotto, colorati entrambi in rosso carico.

Si tratta con ghiaccio pesto o si aggiunge nello stesso tempo del bicarbonato di sodio allo scopo di scomporre il cloruro di benzoile rimasto inalterato. Separato le strato etereo, ed esaurite le acque con altro etere, tutta la parte eterea, per eliminazione del solvente, lascia un olio bruno che non tarda a rapprendersi in ciuffi di cristalli.

Dall'acqua bollente cristallizzano aghi, alcuni lunghissimi e quasi incolori, che ricristallizzati da alcool ed acqua, in presenza di nero d'animale, diventano del tutto incolori e fondono a 78°. Distillano inalterati a pressione ordinaria a 305°,07. All'analisi:

Sostanza gr. 0,2761 : CO_2 gr. 0,7692: H_2O gr. 0,1317.

Calc. per $C_{11}H_9ON$: C 77,19; H 5,26 ; trov. %: C 77,29; H 5,49.

Il pirrilfenilchetone così ottenuto disciolto in acqua bollente e trattato con qualche goccia di soluzione di nitrato d'argento ed alcune gocce di ammoniaca, dà anch'esso il composto argentico, che non credetti d'analizzare. Esso reagisce pure come i termini precedenti con i composti organo-magnesiaci.

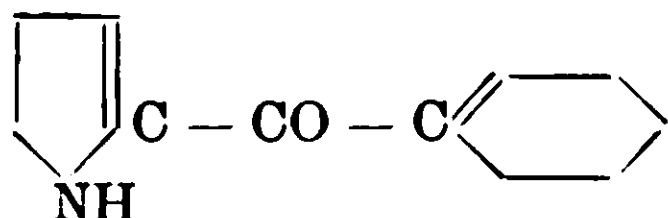
Di questo chetone però, non sono riuscito ad ottenere finora nè il fenilidrazone, nè l'ossima corrispondente. Per il fenilidrazone ho usato il metodo seguito per i precedenti chetoni, solo che ho variato nei vari tentativi fatti le proporzioni tra l'alcool e l'acqua che usavo come solvente del chetone stesso. In tutti i casi ho ottenuto un deposito che allo stato grezzo fondeva intorno a 60-65° e bastavano ordinariamente 2 cristallizzazioni sia dall'alcool bollente, diluito appena con acqua, sia dall'etere di petrolio in presenza di carbone animale, per ottenerlo a p.f. costante di 78-79° che corrisponde a quello del chetone inalterato.

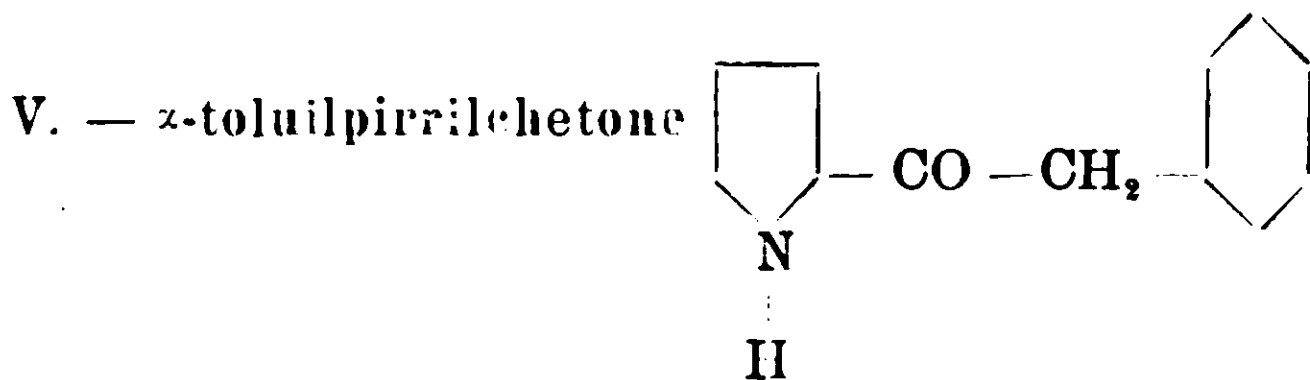
Per preparare l'ossima alla soluzione alcoolica del C.benzoil-pirrolo ho aggiunta una soluzione acquosa di cloridrato di idrossilamina e del carbonato di sodio, tutti e due in quantità di poco superiori a quelle teoriche. Dopo aver riscaldato all'ebollizione con refrigerante a ricadere, per circa 14 ore, ho distillato l'alcool e al residuo ho aggiunto dell'acqua. Si separano subito delle goccioline oleose, che dopo un pò di tempo solidificano, mentre si separa al-

tra sostanza cristallina minerale. La parte amorfa cristallizzata da alcool in presenza di poca acqua, dà lo stesso p. di f., e gli stessi risultati d'analisi del C.beuzilpirrolo. Pictet (l. c.) dice invece di avere ottenuto l'ossima che fonde a 147° e di cui riporta una determinazione di azoto, ma non ne descrive il metodo. Comunque sia è da credere che il gruppo fenilico renda difficile queste due considerazioni.

Ho voluto pure sottoporre all'ossidazione questo chetone per vedere se analogamente a quanto ho trovato col butirrilpirrolo si fosse potuto arrivare all'acido pirroilcarbonico $(C_4H_3NH).CO.COOH$.

L'esperienza invece mi ha dimostrato che, nelle condizioni quasi uguali a quelle descritte avanti, dei due nuclei contenuti nel fenilpirrilchetone:

C — CO — C
NH

il primo ad ossidarsi, è quello pirrolico ed il prodotto dell'ossidazione è acido benzoico: io ho aggiunto gr. 1 di C-benzoilpirrolo in 120 cc. di H_2O, alcalinizzata con idrato potassico, gr. 11 di permanganato potassico in 160 cc. di acqua: la riduzione del permanganato avviene molto lentamente fin dalle prime gocce, in seguito per completarla è necessario riscaldarla a ricadere per circa 16 ore. Il liquido filtrato, acidificato con acido solforico diluito e poi estratto con etere, dopo evaporazione del solvente fornisce una sostanza cristallina che non è altro che acido benzoico.

V. — α-toluilpirrilchetone — CO — CH_2 —
N
H

Questo nuovo composto l'ho ottenuto per azione del cloruro dell'acido fenilacetico sull'alogeno magnesio-pirrolo. Le condizioni d'esperienza sono del tutto analoghe alle preparazioni precedenti. Dopo trattamento del prodotto della reazione con acqua alcalinizzata con bicarbonato sodico ho distillato l'etere: rimane così un olio denso bruno che distilla difficilmente a vapor d'acqua.

Sciogliendolo invece in acqua bollente, dopo filtrazione e raffreddamento si ottiene una bella sostanza bianca in scagliette a riflessi madreperlacei. Il trattamento con acqua bisogna ripeterlo parecchie volte, perchè la sostanza è poco solubile in tale solvente. Aggiungere dell'alcool non è conveniente, perchè allora non cristallizza bene.

Il punto di fusione, dopo una cristallizzazione dall'acqua ed un'altra dall'etere di petrolio, in presenza di poco benzolo è di 95°.

Distilla a 395-340°, a pressione ordinaria, conservando lo stesso punto di fusione. Data però l'elevata temperatura, una parte del prodotto carbonizza.

Si scioglie facilmente in alcool o benzolo, è poco solubile invece in etere di petrolio anche a caldo; nella potassa bollente si scioglie senza alterarsi.

I. Gr. 0,1612 di sost. diedero gr. 0,4591 di CO_2 e gr. 0,913 di H_2O.

II. Gr. 0,1341 di sost. diedero cc. 8,84 di N misurati a 19° e 738 mm. di pressione.

	Trovato % I	Trovato % II	Calcolato per $C_{12}H_{11}ON$
C	77,75	—	77,83
H	6,29	—	5,98
N	—	7,95	7,66

Il toluilpirrilchetone disciolto in acqua bollente, dà anch'esso per aggiunta di una soluzione concentrata di nitrato di argento e di una goccia di ammoniaca un precipitato bianco che raccolto su filtro, lavato ripetutamente ed asciugato diede all'analisi numeri corrispondenti alla formola $C_4H_3(CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)NAg$.

Sostanza impiegata gr. 0,1012: Ag. gr. 0,0375.

Calcolato per $C_{12}H_{10}ON$: Ag 36,92; trovato %: Ag 37,05.

Questo derivato argentico è solubile in presenza di un eccesso di ammoniaca.

Preparazione del fenilidrazone:
$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \\ C = (N_2H)C_6H_5 \\ | \\ C_4H_3NH \end{array}$$

L'ho ottenuto aggiungendo alla soluzione acetica calda del toluilpirrilchetone un piccolo eccesso della quantità calcolata di acetato di fenilidrazina. Dopo avere riscaldato per qualche minuto

col raffreddamento si ottiene un deposito cristallino che rimane indisciolto per aggiunta di acqua. Dopo due cristallizzazioni dall'alcool, in presenza di nero animale si ottengono dei bei cristalli aghiformi riuniti a ciuffo, con colorazione leggermente paglierina. e con un punto di fusione di 133°.

Gr. 0,1348 diedero cc. 17,44 di N misurati a 18° e 762 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{18}H_{17}N$: N 15,30 ; trovato °/₀ : N 15,34.

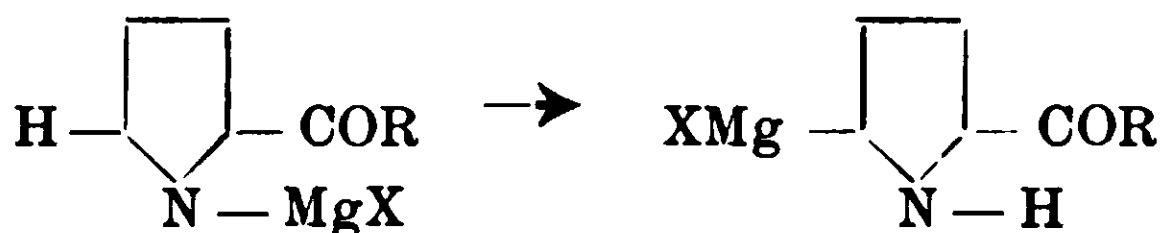
Il nuovo corpo è solubile in quasi tutti i solventi organici (alcool, benzolo, ligroina, etere di petrolio ed etere etilico). Bollito con acido cloridrico diluito ridà fenilidrazina e toluilpirrilchetone.

Nel seguente specchietto riunisco i caratteri fisici degli alchilpirrilchetoni ottenuti, da altri prima di me, per azione delle anidridi acide sul pirrolo; e da me per mezzo dell'alogeno magnesiopirrolo; inoltre riporto i punti di fusione degli idrazoni corrispondenti. Da esso si rileva che negli omologhi inferiori mentre il punto di fusione diventa sempre più basso, il punto di ebollizione si eleva gradatamente.

	Dall'azione delle anidridi acide sul pirrolo			Preparati da me col carbomagnesiopirrolo		Fenilidrazoni	
	p. f.	p. e.	Autore	p. f.	p. e.	p. f.	Autore
Pirrilmetilchetone	90°	220°	R. Schiff; Ciamician e Dennstedt	90°	218°	146°	Ciamician e Dennstedt
Pirriletilchetone	52°	222-25°	Dennstedt e Zimmermann	52°	225°	111-12°	B. Oddo
Pirrilpropilchetone	—	—		48°,5	235-37°	80°,5	B. Oddo
Pirrilfenilchetone	77-78°	—	Ciamician e Dennstedt; Pictet	79°	305-07°	—	—
Pirriletilchetone	—	—		95°	335-340°	133°	B. Oddo

E' da notare poi, come è stato detto per qualche termine, che gli alchilpirrilchetoni reagiscono a loro volta con i composti di Grignard analogamente al pirrolo: si ha eliminazione dell'idrocarburo corrispondente all'ioduro alcoolico impiegato e formazione di un nuovo composto alogenomagnesiaco contenente cioè oltre al radicale —MgX anche il radicale acido in posizione α.

Ammettendo come per il pirrolo, che il gruppo -MgX appena introdotto nella molecola si fissi nella posizione α rimasta libera:

$$H-\underset{N-MgX}{C_4H_2}-COR \longrightarrow XMg-\underset{N-H}{C_4H_2}-COR$$

cioè che si formino di nuovo dei composti carbomagnesiaci. essi dovrebbero fornire dei composti bisostituiti per azione ulteriore di un'altra molecola di cloruro d'acido.

L'esperienze che ho eseguito col pirrilmetilchetone e col pirrilfenilchetone mi hanno dimostrato invece che non è possibile, almeno a basse temperature, l'introduzione di un secondo gruppo acido, non solo al carbonio, ma nemmeno all'azoto.

Facendo agire invece sui composti organomagnesiaci l'indolo sono riuscito ad ottenere un nuovo prodotto organo-metallico, analogo a quello del pirrolo, che mi ha permesso di ottenere facilmente dei derivati al carbonio anche con radicali alcoolici come lo scatolo, ed inoltre ancora:

I. L'indilmetilchetone;

II. L'indilfenilchetone;

III. L'indiletilchetone;

IV. L'estere etilico dell'acido α-indolcarbonico;

V. L'acido N. indolcarbonico; prodotti nuovi, ad eccezione del primo, che sto studiando e di cui riferirò quanto prima.

Pavia, Istituto di Chimica generale dell'Università. Febbraio 1910.

Su di una probabile funzione della colesterina nella genesi dell'acido urico nell'organismo animale

Nota di F. TRAETTA-MOSCA e F. APOLLONI.

(Giunta il 13 luglio 1910).

Sulla origine dell'ac. urico nell'organismo animale oggi regnano delle teorie che differiscono abbastanza da quello che si riteneva per lo innanzi. Dapprima le sostanze albuminoidi erano ritenute le sole capaci di generare ac. urico, da cui poi derivava l'urea per una ulteriore ossidazione di questo; ed un aumento nell'eliminazione di ac. urico si metteva in rapporto con una diminuzione di ossidazione nei tessuti, che non lo trasformava in urea. A sostegno di questa teoria si portava il fatto, che nei rettili, il cui ricambio organico è molto lento, la maggior parte dell'azoto introdotto si elimina come acido urico. Negli uccelli, il cui ricambio invece è molto rapido, quasi tutto l'azoto dell'alimentazione si elimina come ac. urico. Nei rettili e negli uccelli indubbiamente bisogna mettere in rapporto la formazione di ac. urico con le sostanze albuminoidi, nel resto degli animali invece bisogna tener presente le nucleine.

Minkowski [1], studiando la formazione di ac. urico negli uccelli, osservò che estirpando il fegato alle oche diminuisce la quantità di ac. urico contenuto nelle urine. Invece si trova notevolmente aumentata l'ammoniaca, e presente l'ac. sarcolattico che manca nelle urine di oche normali.

Kowalewski e Falaskin [2] facendo attraversare il fegato di uccelli da una soluzione di lattato di ammonio ottennero aumentata la eliminazione di ac. urico. Wiener [3] anche, alimentando gli uccelli con ac. lattico ed urea; e Wiener spiega la formazione di ac. urico in questo modo: dall'ac. lattico

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

per ossidazione

[1] Archiv. f. Experim. Path. u. Pharm., *21*, 89, 1886: e id., *31*, 214, 1893.
[2] Zeit. f. physiol. chem., *33*, 210, 1901.
[3] Arch. f. Exper. Path. und Pharm., *42*, 375, 1899.

si origina il tartronico $\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array}$, questo con una molecola di urea

forma il dialurico $\begin{array}{lcl} HN & - & CO \\ | & & | \\ OC & & CHOH \\ | & & | \\ HN & - & CO \end{array}$, e questo sommando un'altra molecola di urea genera acido urico $\begin{array}{lcl} HN & - & CO \\ | & & | \\ OC & & C - NH \\ | & & \| \quad > CO \\ HN & - & C - NH \end{array}$

Da queste ricerche si vede che l'ac. urico deve considerarsi come un prodotto sintetico, dovuto all'NH^3 ed all'ac. lattico. L'NH^3 deriva dalle albumine, e l'ac. lattico sia dagli amino-acidi, alanina, cisteina, serina, leucina, sia dagli idrati di carbonio.

Ascoli e Izar (1) hanno osservato, che, se ad una poltiglia di fegato sottoposta ad autolisi si aggiunge una soluzione di urato di sodio, questo scompare del tutto se il contenuto del pallone è tenuto in contatto dell'aria; escludendo invece l'aria o tappando bene il pallone, o sostituendola con CO^2, o con H l'ac. urico ricompare. Era logico supporre che questo acido urico ricomparso fosse dovuto ad una ricombinazione delle sostanze che si suppongono derivanti dalla ossidazione e decomposizione dell'acido urico; hanno provato quindi l'allantoina, allantoina ed urea, acido uroxanico, urea ed allossana, urea ed ac. parabanico, urea ed ac. ossalurico, urea e glicocolla senza risultato. Invece aggiungendo ac. dialurico ed urea a poltiglia di fegato sottoposta ad autolisi si ha formazione di ac. urico escludendo l'ossigeno dal pallone.

Nell'organismo animale, come già abbiamo accennato, bisogna tenere presente l'ac. nucleinico ed i suoi prodotti di scissione, specialmente le basi puriniche, nella formazione di ac. urico. Korbaczewski (2) dimostrò che organi ridotti in poltiglia ed estratti di organi di animali lattanti, sottoposti per diverse ore ad autolisi davano luogo a formazione di basi puriniche escludendo il contatto con l'aria, e di ac. urico in presenza di aria. Aggiungendo

(1) Zeit. f. physiol. chem.
(2) Monat. f. chem., *10*, 624, 1889, e *12*, 221, 1891.

nucleoproteidi aumenta la quantità di ac. urico. Egli faceva derivare l'ac. urico direttamente dall'ac. nucleinico e dalle basi puriniche originantesi dai leucociti. Però Marel [1] fece notare che oltre dei leucociti tutte le altre cellule dell'organismo hanno l'istessa proprietà.

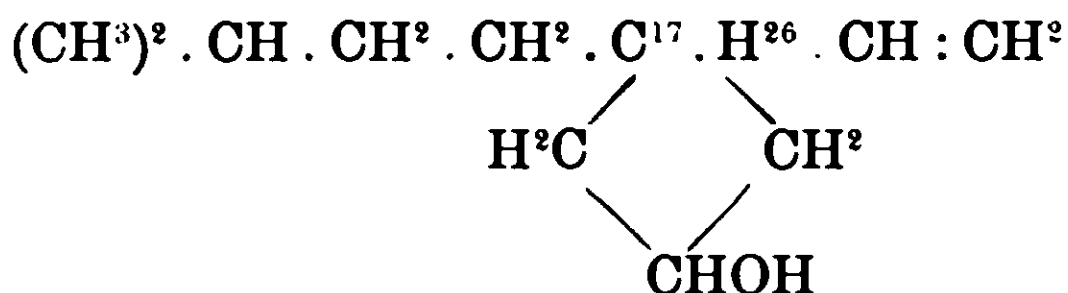
L'eliminazione dell'acido urico aumenta quando si adopera un'alimentazione ricca di basi puriniche e diminuisce notevolmente con una alimentazione priva di esse, come osservarono Burian e Schur [2].

Schittenhelm [3], Burian [4] ed altri dimostrarono che la trasformazione delle basi puriniche in ac. urico era dovuta a fermenti; e Schittenhelm riuscì ad isolare un fermento capace di trasformare la guanina in xantina escludendo l'aria, ed in ac. urico in presenza di l'aria. Egualmente l'adenina si trasforma in ipoxantina, questa in xantina e da questa l'ac. urico.

Come si vede da quanto è stato detto sulla genesi dell'acido urico nell'organismo, si sono prese sin'ora in considerazione delle sostanze in rapporto sia con le albumine, sia con le nucleine. Ma noi abbiamo voluto tenere presente un'altra sostanza. la colesterina, la cui funzione nell'organismo sino al presente è del tutto sconosciuta. Dai più si ritenne come prodotto di catabolismo cellulare, però oggi si comincia a darle una certa importanza specialmente per la sua azione antitossica esperimentata in alcune malattie da infezione. Niente si sa ancora sull'origine della colesterina nell'organismo, come niente si conosce dei suoi prodotti di demolizione.

La costituzione della colesterina non ancora è completamente conosciuta. Windaus [5] dice che dagli studii sin'ora fatti si desume che la colesterina contenga: 1° un gruppo alcoolico secondario, che trovasi in un anello idrato in mezzo a due gruppi metilenici· 2° un gruppo vinilico, 3° un gruppo isoamilico; quindi la formola della colesterina può scriversi:

[1] Monat. f. chem., *13*, 101. 1892.
[2] Pflugers Archiv., *80*, 241, 1900 e *87*, 239, 1901.
[3] Zeit. f. physiol. chem., *42*, 231, 1904,
[4] Zeit. f. physiol. chem., *43*, 228, 1904.
[5] Ber. d. deut. Chem. Ges., pag. 3770, 1909.

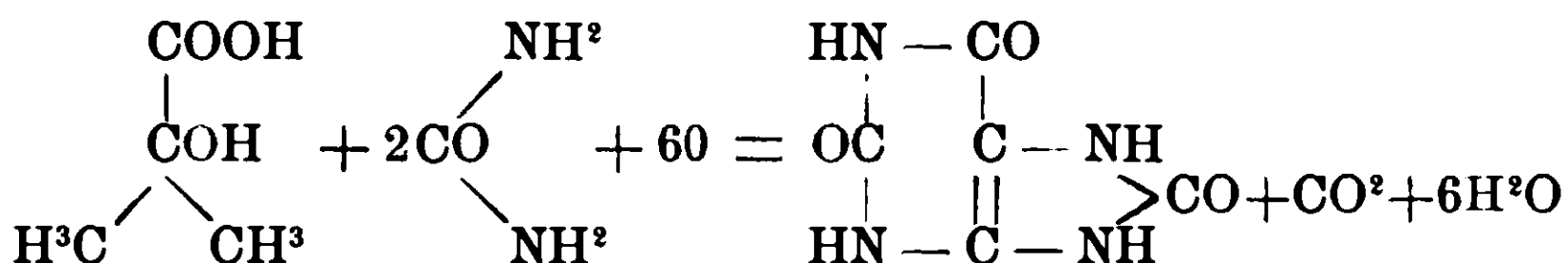
$$(CH^3)^2 . CH . CH^2 . CH^2 . C^{17} . H^{26} . CH : CH^2$$
$$H^2C \quad CH^2$$
$$CHOH$$

Noi abbiamo osservato che mettendo in un pallone del fegato di vitella tagliato in pezzi con acqua distillata, NH^3, colesterina e toluene per impedire l'azione microbica, e tenendolo in termostato a 38° per due giorni. si è avuto formazione di acido urico.

Con fegato, colesterina senza NH^3 non si è ottenuto niente.

Con fegato solo nelle stesse condizioni, o con fegato putrefatto senza colesterina, o con fegato bollito per un'ora e colesterina anche niente ac. urico.

Noi crediamo di poter spiegare la formazione di acido urico dalla colesterina in presenza del fegato nel modo seguente:

Windaus [1], ossidando la colesterina sciolta in alcool con ac. nitrico fumante. isola tre prodotti di ossidazione: uno della formola $C^{25}H^{27}N^3O^{12}$. un altro $C^{21}H^{30}O^8$, e ac. α-ossiisobutirrico. E' appunto questo acido α-ossiisobutirrico, che sommando due molecole di urea forma ac. urico:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ COH \\ H^3C \diagup \diagdown CH^3 \end{array} + 2CO\begin{array}{l} NH^2 \\ \\ NH^2 \end{array} + 6O = \begin{array}{l} HN - CO \\ \;|\qquad | \\ OC \quad C - NH \\ \;|\qquad \| \qquad >CO + CO^2 + 6H^2O \\ HN - C - NH \end{array}$$

PARTE SPERIMENTALE.

La colesterina adoperata nelle nostre ricerche in parte fu quella che ordinariamente si trova in commercio: in parte fu estratta dalla farina di ceci col metodo di Ritter [2].

Preparazione della fitosterina dalla farina di ceci.

Si estrae la farina di ceci con etere, sinchè questo viene colorato in giallo, si distilla l'etere, ed i grassi si trattano nel modo seguente: 50 gr. di grasso, seccati in corrente d'idrogeno. si sciol-

(1) Ber. d. deut. Chem. Ges., *41*, pag. 2258.

(2) Inaugural dissertation zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde der hohen philosophirchen Facultät der Universität Zurich, vorgelegt von Ernst Ritter. Strassburg. V. von K. Trübner, 1902.

gono in 100 cc. di alcool in una capsula di porcellana della capacità di circa l. 1 $^1/_2$. e si riscalda a bagno maria. Alla soluzione ancora calda si aggiunge dell'alcoolato sodico caldo (8 gr. di Na si sciolgono in 160 ce. di alcool a 99° senza raffreddare) agitando continuamente. Si riscalda a bagno maria sinchè tutto l'alcool va via. indi si aggiungono 150 gr. di cloruro sodico e tanta acqua che il contenuto della capsula sia quasi completamente sciolto. Ciò è importante per ottenere una intima mescolanza dei saponi col sale. Il cloruro sodico deve essere puro per evitare la presenza di sostanze esrtanee nell'estratto etereo. Si evapora quindi a bagno maria sino a completa secchezza agitando continuamente. Indi si secca nella stufa a 80°, si polverizza nell'istessa capsula, e si ripone per alcun tempo ancora nella stufa a 80°, e poi si finisce di seccare su H^2SO^4.

I saponi così ottenuti si estraggono con etere con un Soxlet, e l'estrazione dura circa nove ore. L'etere si versa poi in un pallone di circa un litro e si distilla: il residuo si scioglie in poco alcool a bagno maria. e si aggiunge tanta acqua da riempire quasi il pallone. Si ottiene così un precipitato bianco. che si raccoglie su filtro e si lava con acqua. Quando il filtro è asciutto si finisce di seccare la sostanza in una stufa a 60°. Si raccoglie indi con una spatolina. e le parti ancora aderenti al filtro si sciolgono con etere, che poi si distilla. Il tutto poi si secca in una stufa a 100-120°. La sostanza ottenuta si cristallizza dall'alcool. Presentasi in forma di cristalli a tavolette, bianchi. fondenti a 131-131°.5. Dall'acido acetico cristallizza in prismi aghiformi raggruppati a ciuffo.

Combustione:

Peso della sostanza.		Gr.	0,1704
»	» CO^2	»	0,5221
»	» H^2O	»	0,1887

Calc. °/₀: C = 83,93; H = 11,91; trov. °/₀: C = 83,56; H = 12,30.

Crioscopia in benzolo:

	Percentuale della sostanza	Abbassamento	Peso molecolare
1°	0.3624	0.05	384.14
2°	0.7250	0,10	384,25
3°	1.2340	0.17	384,71

Potere rotatorio:

Sostanza. . . . . = gr. 0,3707
Cloroformio . . . . . . = cc. 25
Lunghezza dol tubo . . . = cm. 20
Deviazione a sinistra . . . = — 1
t. . . . . = 20°

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = -33,7$$

La fitosterina che si trova nei semi dei ceci è perfettamente eguale alle altre estratte da altre semi, con cui concorda nei caratteri chimici e fisici.

Prima serie di esperienze.

L Fegato di vitella in pezzi. . . . gr. 25
Fitosterina . . . . . . : . . . . » 1
Acqua distillata . . . . cc. 400
NH^3. . . . . » 4
Toluene . . . . » 4

Si mettono in un pallone tappato con ovatta, e si tiene in termostato a 38° per due giorni agitando di tanto in tanto. Dopo questo tempo non si osserva traccia di putrefazione. Si filtra, il filtrato, di reazione alcalina, si acidifica appena con H^2SO^4 diluito, si fa bollire per alcuni minuti e si filtra di nuovo, lasciando poi in riposo il liquido per due giorni. Come il filtrato comincia a raffreddarsi si nota una separazione di cristallini lucidi splendenti che si raccolgono in fondo al cristallizzatore. Raccolti su filtro e seccati formano una polvere giallo-rossastra come sabbia. Al mi-

croscopio si vedono cristalli di forma rombica, con angoli arrotondati, isolati o raggruppati a stella od a botte, di colore giallo-bruno. Bruciano su lamina di platino senza residuo. Riscaldati in tubicino chiuso si decompongono senza fondere, sviluppando vapori che odorano di ac. cianidrico. Quasi insolubili in acqua, insolubili in alcool, etere; solubili in ac. solforico senza decomporsi. da cui riprecipitano in forma di polvere bianca cristallina per aggiunta di acqua. Danno la reazione della muresside anche con potassa. Caratteri questi che corrispondono alle proprietà dell'acido urico.

II.

Fegato di vitella in pezzi	gr.	100
Fitosterina	»	2
Acqua distilllata	cc.	800
NH^3	»	8
Toluene	»	8

Si mettono in un pallone e si tiene in termostato a 38° per due giorni. dopo il liquido filtrato, trattato come innanzi, lascia separare i caratteristici cristalli di ac. urico.

III.

Fegato di vitella in pezzi	gr.	80
Fitosterina	»	0.50
Acqua distillata	cc.	400
NH^3	»	4
Toluene	»	4

Si tratta come il precedente, ed anche qui si separano i caratteristici cristalli di ac. urico.

IV.

Fegato di vitella in pezzi	gr.	80
Colesterina	»	0,50
Acqua distillata	cc.	400
NH^3	»	4
Toluene	»	4

Anche in questo caso si ottiene separazione di cristalli di ac. urico con trattamento eguale ai precedenti.

V.

Fegato di vitella in pezzi	gr.	100
Colesterina	»	0.50
Acqua distillata	cc.	400
NH^3	»	4
Toluene	»	4

Egualmente si separano cristalli di ac. urico dopo trattamento come innanzi.

VI.	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr. 100
	Colesterina	» 0,50
	Acqua distillata	cc. 400
	NH^3	» 4
	Toluene	» 4

Si ottengono anche cristalli di ac. urico.

VII.	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr. 100
	Colesterina	» 0,50
	Acqua distillata	cc. 400
	NH^3	» 4
	Toluene	» 4

Si separano anche cristalli di ac. urico dopo trattamento eguale ai precedenti.

VIII.	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr. 100
	Colesterina	» 0,50
	Acqua distillata	cc. 400
	NH^3	» 4
	Toluene	» 4

Anche si separano cristalli di ac. urico.

Seconda serie di esperienze.

IX.	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr. 100
	Colesterina	» 0,50
	Acqua distillata	cc. 400
	Toluene	» 4

Si mettono in un pallone, e si tiene in termostato a 38° per due giorni. Dopo il liquido filtrato si tratta come innanzi. Non si separano cristalli di ac. urico.

X.	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr. 100
	Colesterina	» 0,50
	Acqua distillata	cc. 400
	Toluene	» 4

Si tratta come il precedente ed anche qui non si ottengono cristalli di ac. urico. Il residuo rimasto sul filtro del liquido di fermentazione filtrato di queste due esperienze si fa bollire con alcool e si filtra. Per raffreddamento cristallizza la colesterina, mentre non si ottenne mai con le esperienze della prima serie.

Terza serie di esperienze.

XI.. Fegato di vitella in pezzi . . . gr. 100
Acqua distillata . . . . cc. 400
NH^3 . . . . » 4
Toluene . . . . » 4

Si mettono in un pallone e si tiene in termostato a 38°. Il liquido filtrato dopo due giorni, trattato come innanzi non lascia separare cristalli di ac. urico.

XII. Fegato di vitella in pezzi . . . gr. 100
Acqua distillata . . . . cc. 400
NH^3 . . . . » 4
Toluene . . . . » 4

Si tratta come il precedente, e non si ottengono cristalli di ac. urico.

XIII. Fegato di vitella in pezzi . . . gr. 100
Acqua distillata . . . . cc. 400
NH_3 . . . . » 4

Si mettono in un pallone e si tiene in termostato a 38° per 3 giorni. Si osserva una putrefazione spiccatissima. Il liquido filtrato non lascia separare cristalli di ac. urico.

XIV. Fegato di vitella in pezzi . . . gr 100
Acqua distillata . . . . cc. 400
NH^3 . . . . » 4

Come il precedente dopo tre giorni si nota una putrefazione molto avanzata; ma il liquido filtrato. trattato come innanzi non lascia separare cristalli di ac. urico.

Quarta serie di esperienze.

XV.	Fegato di vitella in pezzi, bollito per un'ora	gr.	100
	Colesterina	»	1
	Acqua distillata	cc.	400
	NH^3	»	4
	Toluene	»	4

Si mettono in un pallone, e si tiene in termostato a 38° per 48 ore. La colesterina galleggia intatta alla superficie del liquido, e si separa per filtrazione. Dal liquido filtrato non si ottengono cristalli di ac. urico.

XVI.	Fegato di vitella in pezzi bollito per un'ora	gr.	100
	Colesterina	»	1
	Acqua distillata	cc.	400
	NH^3	»	4
	Toluene	»	4

Anche questa si comporta come la precedente, e non si ottengono cristalli di ac. urico.

CONCLUSIONE.

Dalle precedenti esperienze risulta: che per azione del fegato di vitella dalla colesterina si origina ac. urico in presenza di NH^3. Il fegato solo, o il fegato in putrefazione senza colesterina non lasciano separare cristalli di ac. urico dal liquido di fermentazione; e la colesterina resta intatta quando trovasi in presenza di fegato di vitella bollito.

Noi riteniamo che la colesterina per ossidazione dà luogo alla formazione di ac. α-ossiisobutirrico, il quale forma ac. urico combinandosi con due molecole di urea; e l'NH^3 viene adibita alla formazione di questa.

Siamo inoltre autorizzati a ritenere che il processo è dovuto alla presenza di fermenti nel fegato di vitella. che producono la ossidazione della colesterina, e la combinazione dell'ac. α-ossiisobutirrico con l'urea.

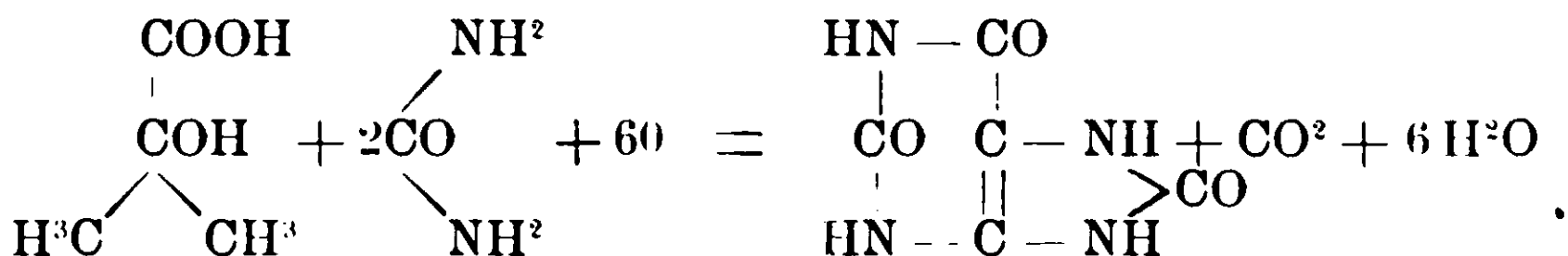
Roma, Istituto chimico della R. Università.

Sull' importanza dell'ac. α-ossiisobutirrico nella formazione dell'ac. urico dalla colesterina per mezzo del fegato di vitella.

Nota di F. TRAETTA-MOSCA e GOLDA MIZZENMACHER.

(Giunta il 13 luglio 1910).

In una nota precedente [1] comunicata da uno di noi col Dott. Apolloni, era stato riferito che tenendo in termostato a 38° della colesterina sospesa in acqua, a cui si aggiungeva del fegato di vitella, e NH^3; dopo due giorni, trattando opportunatamente il liquido filtrato, si aveva separazione di ac. urico nella sua caratteristica forma cristallina. Per spiegarsi il modo come dalla colesterina potesse originarsi ac. urico, si avanzava l'ipotesi che la colesterina per ossidazione dava luogo alla formazione di acido α-ossiisobutirrico, il quale, sommando due molecole di urea, si trasformava in ac. urico:

```
      COOH         NH²          HN — CO
       |          /              |    |
      COH   + 2CO      + 6O  =   CO   C — NH + CO² + 6 H²O
     /   \        \              |    ||    >CO
  H³C     CH³      NH²          HN —— C — NH                .
```

Perciò si ammettevano nel fegato di vitella dei fermenti capaci di ossidare la colesterina ad ac. α-ossiisobutirrico, e capaci inoltre di produrre la sintesi di quest'acido con due molecole di urea.

Volendo vedere se l'ipotesi fatta fosse vera, abbiamo istituito un'altra serie di esperienze, in cui abbiamo preso in considerazione il fegato di vitella, l'ac. α-ossiisobutirrico e l'N sia in forma di NH^3, sia in forma di urea.

Anzitutto abbiamo voluto vedere le condizioni più propizie per la fermentazione in rapporto all'ambiente, e perciò si sono fatte esperienze in cui la fermentazione avveniva in contatto con l'aria atmosferica, tappando i palloni con cotone idrofilo, altre esperienze con diminuita pressione nell'interno dei palloni, altre in cui l'aria era costituita da CO^2.

(1) Rend. Soc. chim. ital., Serie II, Vol. II, p. 33, 1910.

Tenendo presente che l'N era un elemento indispensabile, perchè l'ac. urico avesse potuto originarsi, e che esso era utilizzato in forma di urea era importante vedere, se aggiungendo direttamente urea al liquido in fermentazione contenente ac. α-ossiisobutirrico e fegato di vitella si avesse l'istesso rendimento che aggiungendo NH^3, o se in questo caso vi fosse una differenza. Ossia se fosse adibita al processo sintetico l'urea già formata, o se non fosse un unico processo che mentre da una parte origina urea, questa nel momento della sua formazione si combina all'ac. α-ossiisobutirrico per generare ac. urico. Di più l'NH^3 aveva il compito di cedere il suo N per la formazione dell'ac. urico, o non piuttosto agiva rendendo alcalina la reazione? Perciò si sono fatte esperienze con ac. α-ossiisobutirrico, NH^3 e fegato di vitella, senza NH^3, e sostituendo l'NH^3 con carbonato sodico.

Ammesso che fosse l'attività del fegato capace di generare l'ac. urico dai suddetti componenti, si è voluto confermare, sopprimendo ogni azione del fegato per mezzo dell'ebollizione prolungata.

In tutte queste esperienze si è dosato l'ac. urico col metodo Ludwig-Salkowski, e quindi era anche importante conoscere la quantità di ac. urico, che si formava dal fegato solo con NH^3 e senza, per tenerne poi conto nella valutazione dei risultati.

Ora, come l'ac. α-ossiisobutirrico in presenza di fegato di vitella e NH^3 era capace di generare ac. urico, era logico sapporre che anche altre sostanze a catena di tre e quattro atomi di carbonio avessero potuto avere l'istessa facoltà, e perciò abbiamo adoperato la glicerina, l'ac. lattico di fermentazione, l'ac. butirrico.

Essendoci accorti dalle prime esperienze, che la fermentazione procedeva meglio in ambiente di CO^2 tutte le altre sono state eseguite in tal modo.

PARTE SPERIMENTALE

I.

Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	100
Ac. α-ossiisobutirrico	»	1,00
Acqua distillata	»	200
NH^3	cc.	2
Toluene	»	2
Cloroformio . , ...	»	2

Si mettono in un matraccio di Erlenmejer tappato con ovatta e si tengono in termostato a 38° per due giorni. Indi il liquido di reazione alcalina si filtra, si acidifica appena con ac. acetico al 5 %₀ si fa bollire e si filtra. Nel filtrato si dosa l'ac. urico col metodo Ludwig-Salkowski — Ac. urico gr. 0.0109 — Reazione della muresside positiva — Forma cristallina simile a quella dell'ac. urico.

II.			
	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	100
	Acqua distillata	cc.	200
	NH^3	»	2
	Toluene	»	2
	Cloroformio	»	2

Si mette in un matraccio di Erlenmejer tappato con ovatta e si tiene in termostato a 38° per due giorni. Quindi il liquido si filtra, e si tratta come innanzi ac. urico dosato col metodo Ludwig-Salkowski gr. 0.006. Reazione della muresside e forma cristallina caratteristici per l'ac. urico.

III.			
	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
	Ac. α-ossiisobutirrico	»	1
	Urea	»	1
	Soluzione fisiologica	cc	400
	NH^3	»	4
	Toluene	»	4
	Cloroformio	»	4

Si mettono in un matraccio di Erlenmejer ben tappato con tappo di cautciù e si estrae l'aria alla pompa, in modo da avere 120 mm. di pressione. Si tiene in termostato a 38° per due giorni. Indi si filtra, si acidifica con ac. acetico al 5 %₀ e si tratta come innanzi — Ac. urico dosato col metodo Ludwig-Salkowski gr. 0.0094. Reazione della muresside e forma cristallina caratteristici per l'ac. urico.

V.			
	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
	Ac. α-ossiisobutirrico	»	1
	Soluzione fisiologica	cc.	400
	NH^3.	»	4
	Toluene	»	4
	Cloroformio.	»	4

Come innanzi si mettono in un matraccio di Erlenmejer tappato con tappo di cautciù e si estrae l'aria alla pompa, 120 mm. di pressione. Si tiene in termostato a 38° per due giorni. Indi si filtra e tratta come innanzi.

Ac. urico dosato col metodo Ludwig-Salkowski gr. 0.00961. Reazione della muresside e forma cristallina caratteristici per l'ac. urico.

V.			
	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
	Ac. α-ossiisobutirrico	»	0.50
	Soluzione fisiologica	cc.	400
	NH^3	»	4
	Toluene	»	4
	Cloroformio	»	4

Si mettono in un matraccio di Erlenmejer ben tappato, e si estrae l'aria alla pompa residuando 20 mm. di pressione. Si tiene in termostato a 38° per due giorni, indi si filtra e tratta come innanzi — Ac. urico dosato col metodo Ludwig-Salkowski gr. 0.0362 — Reazione della muresside e forma cristallina caratteristici per l'ac. urico.

VI.			
	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
	Ac. α-ossiisobutirrico	»	1
	Urea	»	1
	Soluzione fisiologica	cc.	400
	NH^3.	»	4
	Toluene	»	4
	Cloroformio.	»	4

Si mette in un pallone in cui si sostituisce l'aria con CO^2 e si tiene in termostato a 38 e per due giorni. Si filtra e tratta come innanzi — Ac. urico dosato col metodo Ludwig-Salkowski gr. 0.0416 — Reazione della muresside, e forma cristallina caratteristici per l'ac. urico.

VII.			
	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
	Ac. α-ossiisobutirrico	»	0,50
	Urea	»	0,50
	Soluzione fisiologica	cc.	400
	Toluene	»	4
	Cloroformio	»	4

Si mette in un pallone, in cui si sostituisce l'aria con CO^2 e si tiene in termostato a 38° per due giorni. Nel pallone si osserva un notevole aumento di pressione. Dopo si filtra e tratta come sopra — Ac. urico dotato col metodo Ludwig-Salkowski gr. 0,0147 — Reazione della muresside e forma cristallina caratteristici per l'ac. urico.

VIII.

Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
Ac. α-ossiisobutirrico	»	0.50
Soluzione fisiologica	cc.	400
NH^3	»	4
Toluene	»	4
Cloroformio	»	4

Si mettono in un pallone e si sostituisce l' aria con CO^2. Si tiene in termostato per due giorni a 38°. Indi si filtra, e si tratta nel solito modo.

Ac. urico dosato col metodo Ludwig-Salkowski = gr. 0.0897. Reazione della muresside e forma cristallina caratteristici per l'ac. urico.

IX.

Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
Ac. α-ossiisobutirrico	»	0,50
Soluzione fisiologica	cc.	400
NH^3	»	4
Toluene	»	4
Cloroformio	»	4

Si mettono in un pallone e si sostituisce l'aria con CO^2. Si tiene in termostato a 38° per due giorni. Poi si filtra e tratta come innanzi.

Ac. urico dosato col metodo Ludwig-Salkowski = gr. 0,0744. Reazione della muresside e forma cristallina caratteristici per l'ac. urico.

X.

Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
Ac. α-ossiisobutirrico	»	0.50
Soluzione fisiologica	cc.	400
NH^3	»	4
Toluene		4
Cloroformio	»	4

Si mettono in un pallone e si sostituisce l'aria con CO^2. Si tiene in termostato a 38° per due giorni. Poi si filtra e tratta come innanzi.

Ac. urico dosato col metodo Ludwig-Salkowski = gr. 0,0570. Reazione della muresside e forma cristallina caratteristici per l'ac. urico.

XI.

Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
Ac. α-ossiisobutirrico	»	0,50
Soluzione fisiologica	cc.	400
NH^3	»	4
Toluene	»	4
Cloroformio.	»	4

Si mettono in un pallone e si sostituisce l'aria con CO^2. Si tiene in termostato a 38° per due giorni. Poi si filtra e tratta come innanzi.

Ac. urico dosato col metodo Ludwig-Salkowski = gr. 0,0417. Reazione della muresside, e forma cristallina caratteristici per l'ac. urico.

XII.

Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
Ac. α-ossiisobutirrico	»	0.50
Soluziono fisiologica	cc.	400
NH^3.	»	4
Toluene	»	4
Cloroformio	»	4

Si mettono in un pallone e si sostituisce l'aria con CO^2. Si tiene in termostato a 38° per due giorni. Indi si filtra e tratta come innanzi.

Ac. urico dosato col metodo Ludwig-Salkowski = gr. 0,0427.

XIII.

Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
Ac. α-ossiisobutirrico	»	0.50
Soluzione fisiologica	cc.	400
Toluene	»	4
Cloroformio.	»	4

Si mettono in un pallone, e si sostituisce l'aria con CO^2. Si tiene in termostato a 38° per due giorni.

Si osserva un aumento di pressione nell' interno del pallone. Si dosa l'ac. urico col metodo Ludwig-Salkowski = gr. 0,0158.

XIV.			
	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
	Ac. α-ossiisobutirrico	»	0,50
	Soluzione fisiologica.	cc.	400
	Toluene	»	4
	Cloroformio	»	4

Si mettono in un pallone, e si sostituisce l'aria con CO^2. Si tiene in termostato per due giorni a 38°. Si osserva un notevole aumento di pressione nell' interno del pallone.

Ac. urico dosato col metodo Ludwig-Salkowski = 0,0092.

XV.			
	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
	Ac. α-ossiisobutirrico	»	0.50
	Soluzione fisiologica	cc.	400
	Soluzione satura di carbonato sodio	»	4
	Toluene	»	4
	Cloroformio	»	4

Si mettono in un pallone e si sostituisce l'aria con CO^2. Si tiene in termostato a 38° per due giorni. Si osserva un aumento di pressione nell' interno del pallone.

Ac. urico dosato col metodo Ludwig-Salkowski = 0.0110.

XVI.			
	Fegato di vitella in pezzi bollito per un'ora	gr.	50
	Ac. α-ossiisobutirrico	»	0,50
	Soluzione fisiologica	cc.	400
	NH^3	»	4
	Toluene	»	4
	Cloroformio.	»	4

Si mettono in un pallone e tengono in termostato a 38°, sostituendo l'aria con CO^2.

Ac. urico dosato col metodo Ludwig-Salkowski = gr. 0,00 (non si ottiene alcun precipitato con la soluzione di nitrato d'argento ed ammonico magnesiaca nel liquido filtrato).

XVII. Fegato di vitella in pezzi . . . gr. 50
Soluzione fisiologica . . . . . cc. 400
NH^3 . . . . » 4
Toluene . . . . » 4
Cloroformio . . . . » 4

Si mettono in un pallone e si sostituisce l'aria con CO^2. Si tiene in termostato a 38° per due giorni.

Ac. urico dosato col metodo Ludwig-Salkowski = gr. 0,0067.

XVIII. Fegato di vitella in pezzi . . . gr. 50
Soluzione fisiologica. . . . . . cc. 400
NH^3. . . . . » 4
Toluene . . . . » 4
Cloroformio. . . . . » 4

Si mettono iu un pallone. e si sostituisce l'aria con CO^2. Si tiene in termostato a 38° per due giorni. Ac. urico dosato col metodo Ludwig-Salkowski gr. 0,0172.

XIX. Fegato di vitella in pezzi . . . gr. 50
Soluzione fisiologica . . . . . cc. 400
NH^3. . . . . » 4
Toluene . . . . » 4
Cloroformio. . . . . » 4

Si mettono in un pallone, e si sostituisce l' aria con CO^2. Si tiene in termostato a 38° per due giorni. Ac. urico dosato al metodo Ludwig-Salkowski = gr. 0,0195.

XX Fegato di vitella in pezzi . . . gr. 50
Soluzione fisiologica . . . . . cc. 400
Toluene . . . . » 4
Cloroformio . . . . » 4

Si mettono in un pallone e si sostituisce l'aria con CO^2. Si tiene in termostato a 38° per due giorni. Notevole aumento di di pressione nel pallone. Acido urico = 0.

XXI Fegato di vitella in pezzi . . . gr. 50
Soluzione fisiologica . . . . . cc. 400
Toluene . . . . » 4
Cloroformio . . . . » 4

Si mettono in un pallone e si sostituisce l'aria con CO^2. Si tiene in termostato a 38° per due giorni. Notevole aumento di pressione nell'interno del pallone. Ac. urico = 0.

XXII	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
	Glicerina.	»	2
	Soluzione fisiologica	cc.	400
	NH^3	»	4
	Toluene	»	4
	Cloroformio	»	4

Si mettono in un pallone e si sostituisce l'aria oon CO^0 per. due giorni. Niente aumento di pressione nell'interno del pallone Ac. urico = 0.0121.

XXIII	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
	Glicerina.	»	200
	Soluzione fisiologica	cc.	400
	NH^3	»	8
	Toluene	»	4
	Cloroformio	»	4

Si mettono in un pallone e si sostituisce l'aria con CO^2. Si tiene in termostato a 38° per due giorni. Niente aumento di pressione nell'interno del pallone. Ac. urico = 0,0067.

XXIV	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
	Butirrato di sodio	»	2,00
	Soluzione fisiologica	cc.	400
	NH^3	»	4
	Toluene	»	4
	Cloroformio	»	4

Si mettono in un pallone e si sostituisce l'aria con CO^2. Si tiene in termostato a 38° per due giorni. Niente aumento di pressione nell'interno del pallone. Ac. urico = gr. 0,0170.

XXV	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
	Butirrato di sodio	»	2.00
	Soluzione fisiologica	cc.	400
	NH^3	»	4
	Toluene	»	4
	Cloroformio	»	4

Si mettono in un pallone, si sostituisce l'aria con CO^2 e si tiene in termostato a 38° per due giorni. Niente aumento di pressione nell'interno del pallone. Ac. urico gr. 0.0092.

XXVI.	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
	Ac. lattico di fermentazione . .	»	2,00
	Soluzione fisiologica	cc.	400
	NH^3.	»	4
	Toluene	»	4
	Cloroformio	»	4

Si mettono in pallone e si sostituisce l'aria con CO^2. Si tiene in termostato a 38° per due giorni. Niente aumento di pressione. Ac. urico = gr. 0,0085.

XXVII	Fegato di vitella in pezzi . . .	gr.	50
	Ac. lattico di fermentazione . .	»	2,00
	Soluzione fisiologica	cc.	400
	NH^3	»	4
	Toluene	»	4
	Cloroformio	»	4

Si mettono in un pallone e si sostituisce l'aria con CO^2. Si tiene in termostato a 38° per due giorni. Niente aumento di pressione. Ac. urico = gr. 0,0125.

CONCLUSIONI

Come risulta dalle precedenti esperienze, la formazione di ac. urico si ottiene in maggior quantità, quando l'aria è sostituita da CO^2. L'ac. urico si forma per sintesi dall'ac. α. ossiiso-butirrico e urea.

L'urea aggiunta al liquido in fermentazione non produce un aumento di ac. urico, mentre si ottiene se insieme all'urea si aggiunge NH^3 e nell'istessa quantità come nelle esperienze in cui non vi è urea, per cui l'NH^3 esplica una parte importante nella formazione dell'urea.

Questa sintesi molto probabilmente è dovuta alla presenza nel fegato di fermenti capaci di produrla.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Direttore responsabile Prof. **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Italia — Via Ripetta, 39.

Del tiocarbonato fenilico.

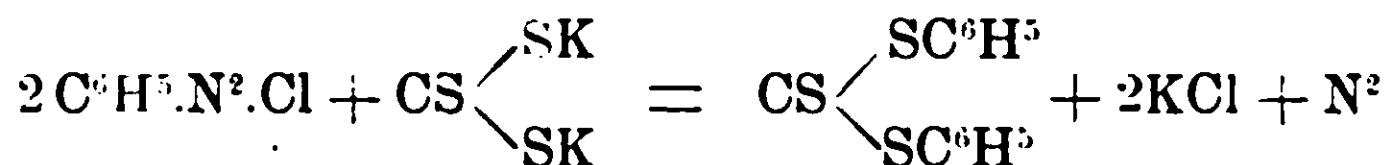
Nota preliminare di A. CASOLARI.

(Giunta il 23 febbraio 1910).

Sopra l'azioue del tiocarbonato potassico su diazocomposti.

Dell'acido tiocarbonico non si couosce alcun etere neutro nella serie aromatica; ne sono noti solamente alcuni della serie grassa, tanto neutri quanto acidi, corrispondenti alle formole $CS\begin{cases}SR\\SR\end{cases}$ e $CS\begin{cases}SR\\SH\end{cases}$. Dei due acidi ditiocarbonici si conoscono invece eteri neutri alifatici ed eteri acidi corrispondenti all'acido xantogenico $CS\begin{cases}OC^2H^5\\SH\end{cases}$. Eteri aromatici dell'ac. xantogenico rappresentati da $CS\begin{cases}OC^2H^5\\SR\end{cases}$ furono ottenuti da Leuckart [1] per l'azione dello xantogenato potassico sopra i corrispondenti composti diazoici. Gli eteri neutri invece, indicati dalle formole $CS\begin{cases}SR^1\\OR^1\end{cases}$, $CO\begin{cases}SR^1\\SR^1\end{cases}$. dove R^1 rappresenta un radicale aromatico, sono stati ottenuti da Daccomo [2] per l'azione del ditiocarbonato potassico sopra i sali dei corrispondenti diazocomposti; così egli giungeva, saponificando poi con potassa alcoolica, a tiofenoli poco o punto noti.

Composti analoghi a quelli di Leuckart e di Daccomo sono riuscito a prepare col tiocarbonato di potassio, il quale ha mostrato di reagire molto facilmente coi sali di diazobenzolo. La reazione che ho realizzato:

$$2\,C^6H^5.N^2.Cl + CS\begin{cases}SK\\SK\end{cases} = CS\begin{cases}SC^6H^5\\SC^6H^5\end{cases} + 2KCl + N^2$$

io credo degna di nota, tanto più perchè ho potuto constatare ohe essa si estende ad altri diazoderivati, e potrà facilmente essere

(1) Journal für praktische Chemie, 1890, fasc. 3° e 4°.
(2) Ann. Ch. farm., (5ª), tomo XIII e XIV.

generalizzata. Se ne otterranno in tal guisa tiocomposti nuovi e si verrà accumulando un materiale pure prezioso, coll'entrata nella molecola dello zolfo al posto dell'ossigeno, per lo studio delle relazioni fra proprietà fisiche, composizione e costituzione chimica.

Etere fenilico dell'acido tiocarbonico.

Gr. 20 di anilina vennero sciolti in cc. 500 circa di acqua, addizionata con ac. cloridrico nella proporzione di due molecole per ogni molecola di anilina. La soluzione raffreddata a -4° si è fatta reagire, agitando continuamente, goccia a goccia, con una molecola di nitrito potassico in soluzione al 5 %. La soluz. del cloridrato di diazobenzolo, perfettamente limpida e incolora, si è versata poco a poco in quella del tiocarbonato di potassio, mantenuta a b. m. alla temperatura di 30° a 35°. All'atto della miscela il liquido intorbida precipitando una sostanza giallognola che si decompone rapidamente sviluppando azoto e liberando un'olio rosso bruno che, in seguito, si raccoglie per la maggior parte in fondo al recipiente. Il liquido, lasciato raffreddare, viene decantato e il prodotto oleoso sciolto in etere per la purificazione secondo il procedimento indicato da R. Leuckart per gli eteri aromatici dell'acido xantogenico e seguito pure da Daccomo per quelli degli acidi ditiocarbonici. Si sottopone cioè la soluz. eterea a ripetuti lavaggi impiegando successivamente soda caustica diluita, acido cloridrico pure diluito e quindi acqua, asciugandola poi sul cloruro di calcio fuso; distillato il solvente, ho ritenuto molto opportuno lavare ancora il prodotto con piccole porzioni di alcool assoluto prima di essiccarlo a 80° in corrente di idrogeno. Il prodotto ottenuto nelle diverse preparazioni oscillò dal 70 all'80 % della teoria; il rendimento migliore si ottenne impiegando circa due molecole di tiocarbonato per una di cloridrato di diazobenzolo.

Il prodotto purificato non si mostra molto dissimile da quello greggio; è solamente di aspetto un po' più denso e di un rosso brillante più scuro. E' solubilissimo nell'etere etilico, nel solfuro di carbonio, cloroformio, benzina; meno solubile in alcool assoluto bollente (circa il 25 %), ancor meno in quello freddo, e può dirsi insolubile in acqua. Il suo peso specifico, determinato col picnometro, è risultato a $\left\{\frac{0^{\circ}}{4^{\circ}}\right. = 1,2668$ e a $\left\{\frac{19^{\circ}5}{4^{\circ}}\right. = 1,2497$. Sottoposto all'analisi mi diede i seguenti risultati:

I. — Gr. 0.2024 di sost. fornirono gr. 0.4397 di CO^2 e gr. 0.0727 di H^2O.

II. — Gr. 0,2317 di soat. fornirono (col metodo di Carius) gr. 0,6166 di $BaSO^4$.

Per cui calcolando le percentuali si ha:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $CS^3(C^6H^5)^2$
C =	59.25	—	59.47
H =	3.99	—	3.82
S =	—	36.53	36.67

Il peso molecolare 262 è poi quello che realmente compete al tiocarbonato fenilico, il quale produce in soluzione benzolica un abbassamento corrispondente nel punto di congelamento. Le determinazioni crioscopiche che hanno condotto a questa conclusione sono le seguenti, eseguite a concentrazioni crescenti.

Concentrazione	Abbassamento termom.	Peso molecolare, (K=50)
1.1018	0,209	263,6
1.6844	0.325	259,1
2,5884	0,490	264,1
3.9779	0,760	261,7
5.4389	1,015	267.9
10.8009	2,013	268,2

Il tiocarbonato fenilico si decompone abbastanza facilmente col calore. I prodotti gassosi rivelano l'acido solfidrico a tutte le sue reazioni; si è sviluppato anche del solfuro di carbonio perchè raccogliendo detti gas in alcool e dibattendo poscia il liquido con carbonato di cadmio (di recente preparaz.) il filtrato, diviso in due porzioni, si è comportato come appresso.

A) la porzione maggiore addizionata di un piccolo pezzetto di idrato potassico ha generato xantogenato di potassio. Infatti: 1) neutralizzata esattamente una parte di liquido con tartrato acido di potassio, si forma per l'aggiunta di una goccia o due di solfato ramico un precipitato giallo di xantogenato rameoso; 2) per aggiunta di una piccolissima quantità di molibdato ammonico e lieve eccesso di ac. solforico dil. si manifesta una intensa colorazione rosso-vinosa.

B) L'altra porzione venne saturata con ammoniaca gassosa e, dopo 24 ore di riposo, evaporata: il residuo sciolto in poca acqua e saggiato con qualche goccia di cloruro ferrico dil., acidificando con ac. cloridrico, mostrò la caratteristica reazione dell'ac. tiocianico.

Sottoposto a distillazione sopra bagno metallico, alla temperatura di 210-215° ed alla pressione di 30 mm. di mercurio. svolge abbondanti vapori che si condensano nel tubo adduttore dell'apparecchio in una massa giallognola e cristallina; resta come residuo una sostanza nerastra, catramosa e attorno al eolio del pallone poche goccioline di un liquido giallo e rifrangente (forse di solfuro fenilico), che non solidifica neanche in seguito. Il prodotto solido, distillato, emana forte odore di tiofenolo ed è solubilissimo in etere. Dopo ripetute cristallizzazioni si sono ottenuti degli aghi splendenti ed incolori, raggruppati a ciuffi, privi quasi dell'odore di mercaptano fenilico, fusibili a 60°, ai quali compete il peso molecolare di 218, determinato col metodo crioscopico. Evidentemente si tratta di bisolfuro di fenile, giacchè l'idrogeno nascente facilmente lo riduce a tiofenolo ed anche perchè lo conferma la percentuale di zolfo determinatavi col metodo di Carius.

Calcolato per $(C^6H^5)^2S^2$: S $^0/_0$ 29,41; trovato: S $^0/_0$ 29,46.

Distillando il tiocarbonato fenilico in corrente di vapore passa stentatamente un prodotto di coloro più chiaro che si rapprende poi in una massa di aspetto cristallino; la quale è costituita da bisolfuro di fenile oltrechè da etere ancora indecomposto. Il distillato emana l'odore pungente e caratteristico del tiofenolo.

Infine, abbandonato l'etere per molto tempo in essiccatore, si osservarono nel liquido lunghi e sottili cristalli incolori che rivelano la sua tendenza alla formazione di bisolfuro di fenile.

Azione della potassa alcoolica.

Gr. 20 di tiocarbonato fenilico ed altrettanta potassa caustica vennero sciolti in gr. 150 di alcool assoluto. La saponificazione dell'etere è completa dopo un tempo assai breve di riscaldamento a b. m. in apparecchio a ricadere. Un sedimento formato presenta le reazioni degli acidi carbonico, tiosolforico e solfidrico. Distillato l'alcool, si acidificò con ac. solforico dil. raffreddando, si aggiunse della tornitura di zinco e si distillò in corrente di vapore.

Passò con grande facilità un liquido oleoso, lievemente giallognolo, di forte odore aromatico, disaggradevole a carattere netto di mercaptano. La sua soluzione eterea venne disseccata su cloruro di calcio fuso e quindi sottoposta a distillazione frazionata; a circa 168° distillò infatti un liquido incoloro, mobilissimo molto rifrangente: il tiofenolo.

Nell'intento di investigare come il fenomeno della saponificazione si è compiuto, quali altri prodotti oltre il tiofenolo si sono generati, ho proceduto in questo modo.

L'etere difeniltiocarbonico venne sciolto in alcool assoluto insieme alla quantità di potassa caustica necessaria per la saponificazione e il tutto abbandonato a sè in matraccio chiuso per 4 o 5 giorni, a temperatura ordinaria.

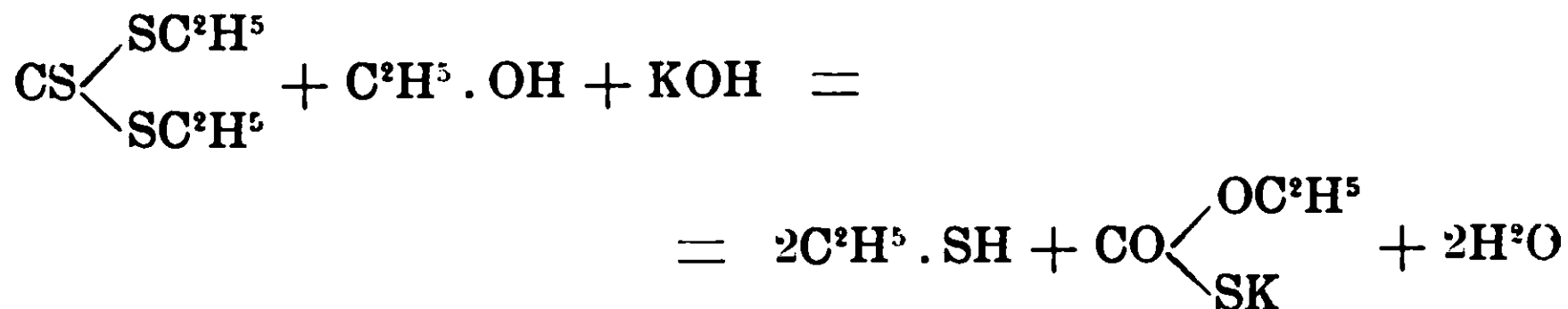
Si vanno subito formando lunghi e sottili cristalli aghiformi alla superficie del liquido e tutto intorno alle pareti del recipiente. Decantato il liquido alcoolico che emana odore di tiofenolo si lavò successivamente con piccole porzioni di etere e di alcool metilico assoluto la massa biancastra residua frammista ai cristalli suaccennati. Questi cristalli aghiformi, separati meccanicamente e poi asciugati, hanno presentato soltanto le reazioni dei tiosolfati, con gli acidi minerali, con nitrato d'argento, con acetato di piombo, ecc. A conferma, per gr. 0,429 di sost. si sono impiegati cc. 21,5 di J $^{N}/_{10}$ corrispondenti a gr. 0,4085 di $K^2S^2O^3$.

L'altra parte di residuo era costituita, oltre che da tiosolfato potassico, da carbonato di potassio; quest'ultimo pure riconosciuto da tutti i suoi caratteri analitici: effervescenza cogli acidi, intorbidamento coi sali di calcio, ecc.

F. Salomon [1], studiando l'azione della potassa alcoolica sopra gli eteri solforati dell'acido carbonico a radicale alifatico, ha voluto concludere che nel caso di eteri, ove lo zolfo è unito al carbonio, i prodotti che si originano sono tiofenolo ed etiltiolcarbonato di potassio; invece di quest'ultimo composto si forma carbonato quando l'etere mono o ditiocarbonico contiene il carbonile. Così per il tritiocarbonato di etile l'Autore citato ammette che la scomposizione avvenga secondo la seguente equazione:

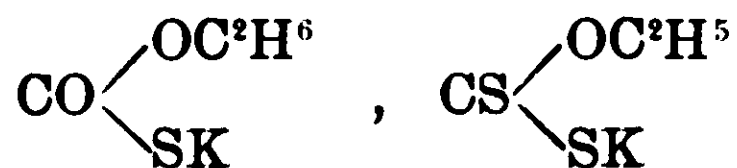
[1] Journ. pr. Ch. (2), tom. V, VI, VII, VIII; Ber., VIII.

$$CS\begin{cases}SC^2H^5\\SC^2H^5\end{cases} + C^2H^5.OH + KOH =$$

$$= 2C^2H^5.SH + CO\begin{cases}OC^2H^5\\SK\end{cases} + 2H^2O$$

Invece di etiltiolcarbonato potassico potrà poi formarsi il corrispondente composto metilico qualora sopra i citati eteri a tiocarbonile, anche se con radicali etilici si faccia agire il metilato in luogo dell'etilato potassico.

Mi sono proposto quindi di vedere se anche nel caso mio, in presenza cioè di radicali aromatici, poteva avvenire analoga reazione. Riflettendo poi di avere già notata la presenza del solfuro di carbonio fra i prodotti di decomposizione ignea dell'etere difeniltiocarbonico, come anche l'osservarsi CS^2 nella scissione dell'ac. tiocarbonico e nel riscaldamento dei tiocarbonati solidi e in soluzione, era da prevedersi che nel caso della presenza di esso in seno al liquido alcoolico e alcalino per idrato potassico, si sarebbe generato dello xantogenato.

Allo scopo di potere giungere al duplice riconoscimento dei composti eventualmente presenti

$$CO\begin{cases}OC^2H^6\\SK\end{cases} \quad , \quad CS\begin{cases}OC^2H^5\\SK\end{cases}$$

il liquido alcoolico che fu separato per decantazione dal residuo ora esaminato, venne addizionato con un volume doppio di etere etilico e quindi abbandonato a sè per 24 ore. Si formò un deposito di aspetto amorfo il quale fu lavato con etere e poi messo a digerire a più riprese con piccole porzioni di alcool, metilico fino a che si ebbe un residuo biancastro costituito da carbonato e tiosolfato potassico.

Questi liquidi alcoolici di esaurimento vennero uniti a quelli pure di lavaggio del residuo precedente e poi evaporati nel vuoto. Rimase un sedimento che non presentava le reazioni dei solfuri e che sciolto in qualche cc. appena di acqua, venne addizionato di alcune goccie di soluz. conc. di cloruro di calcio per eliminare i carbonati. La soluz. di esso reagiva con quella dei sali metallici pesanti simulando il comportamento dell'acido tiosolforico, decolorava lo joduro d'amido con intorbidamento bianco (dovuto a goc-

cioline oleose) e precipitava in giallo con solfato di rame. Anche la genesi osservata per ebollizione di tale soluto acquoso è comune ai succitati composti per tale fenomeno di scomposizione che si effettua pure in presenza di alcali il nitroprussiato sodico li rivela anche se in minime traccio.

Il saluto acquoso di cui sopra venne posto in un piccolo apparecchio a sviluppo riflettendo che in presenza del composto $CO\langle^{OC^2H^5}_{SK}$, per trattamento con acido minerale, si sarebbe sviluppato del COS; ma in presenza di $CS\langle^{OC^2H^5}_{SK}$ si sarebbe generato invece del CS^2. Per cui un primo saggio venne eseguito raccogliendo i prodotti gassosi nell'idrato di calcio ove l'ossisolfuro di carbonio avrebbe dovuto, decomponendosi dopo breve tempo, fornire le reazioni dell'acido solfidrico. E poichè acido solfidrico si svolge nella decomposizione dei citati composti, così il COS, eventualmente presente, venne purificato per passaggio attraverso a poca soluzione di solfato di rame fortemente solforica e poi ad ossido di mercurio giallo; seguiva all'acqua di oalce una bottaglia aspirante e precedeva l'apparecchio a sviluppo un'altra bottiglia di lavaggio a idrato potassico. L'acqua di calce usata in questo saggio era diluita ad $^1/_{10}$; esperienze istituite al riguardo mi hanno mostrato che l'alcali in tali condizioni di concentrazione non agisce sopra il CS^2, a temperatura ordinaria, che in un tempo superiore a 20 minuti perchè diventi appena apprezzabile la reazione col nitroprussiato: qualche minuto soltanto occorre invece al COS perchè renda nettissima la reazione dell'ac. solfidrico. Sono perciò ben sufficienti 10 minuti di tempo per la durata complessiva del saggio: si esamina se l'acqua di calce è intorbidata ed eventualmente si alcalinizza avanti l'aggiunta del reattivo. Coi composti di cui è parola, in seguito a numerose prove, ho potuto constatare come da pochi centigr. di etiltiolcarbonato possa essere riconosciuto indubbiamente il COS accanto al CS^2, senza appunto aver ricorso alla trietilfosfina di Hofmann.

Operando adunque, come si è detto, sul nostro liquido in esame, la mancanza assoluta nell'acqua di calce di ogni carattere distintivo dell'acido solfidrico e di intorbidamento di sorta, mi

autorizzava ad escludere la presenza dell'ossisolfuro di carbonio e quindi anche quella del composto osservato da Salomon nei casi citati.

In un secondo saggio i prodotti gassosi vennero contemporaneamente raccolti in due soluzioni alcooliche diverse: di potassa e di ammoniaca. Quella di potassa, che finì per assumere una colorazione leggermente giallognola, fu saggiata nel seguente modo per l'acido xantogenico previo trattamento con carbonato di cadmio:

1. Con solfato di rame si ottenne un precipitato giallo e fioccoso.

2. Addizionato il liquido di molibdato ammonico, dopo acidificazione con ac. solforico si ebbe coloraz. rosso vinosa.

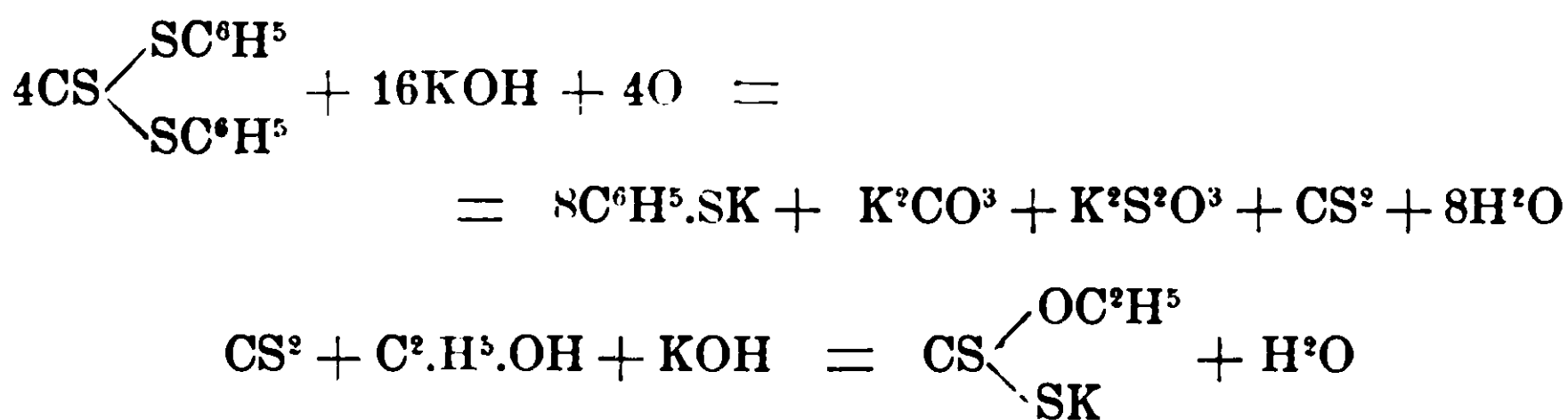
La soluzione ammoniacale, dopo riposo di 24 ore, col cloruro ferrico ha presentato la reazione caratteristica dei tiocianati.

Infine non dovevano mancare esperienza istituite con tiocarbonato fenilico e alcoolato potassico; esse però non hanno modificato punto i risultati accennati: non si rinvenne mai la presenza di etiltiocarbonato potassico. Neppure si riscontrò l'acido solfidrico come si rinviene invece quando la saponificazione dell'etere si compie all'ebollizione; verosimilmente esso trova la sua genesi nella nota decomposizione che le soluzioni di xantogenato, tanto acquose quanto alcooliche. subiscono per azione del calore.

L'andamento di tali fenomeni si potrebbe esprimere colle seguenti equazioni:

$$4CS\begin{matrix} \diagup SC^6H^5 \\ \diagdown SC^6H^5 \end{matrix} + 16KOH + 4O =$$

$$= 8C^6H^5.SK + K^2CO^3 + K^2S^2O^3 + CS^2 + 8H^2O$$

$$CS^2 + C^2.H^5.OH + KOH = CS\begin{matrix} \diagup OC^2H^5 \\ \diagdown SK \end{matrix} + H^2O$$

Azione dell'ammoniaca

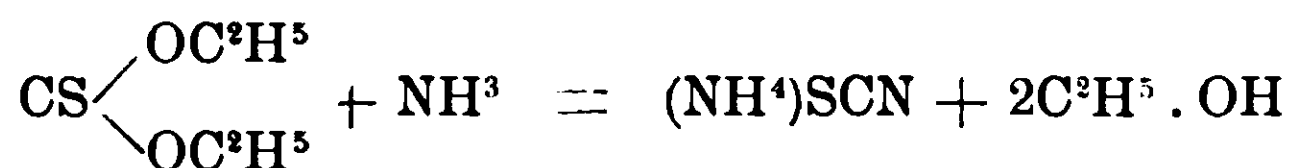
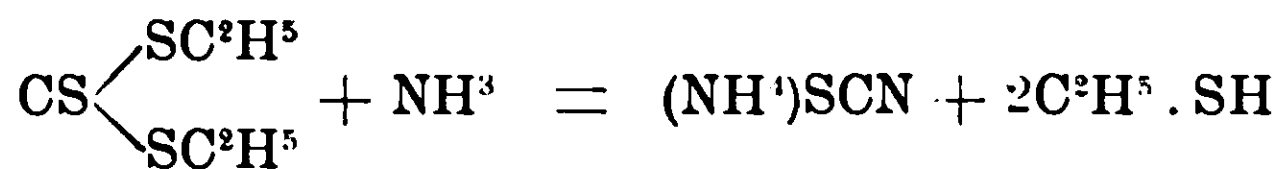
a) *ammoniaca alcoolica*

Lo studio dell'azione dell'ammoniaca sopra il tiocarbonato etilico e sull'etere etilico dell'acido tioncarbonico, che Husemann [1]

[1] Journ. pr. Ch., (2ª), V, 446.

intraprese per primo coll'intento di giungere alla non ancora ottenuta tiourea, ha portato come è noto ai risultati espressi dalle seguenti equazioni:

$$CS\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup SC^2H^5}{\diagdown SC^2H^5} + NH^3 = (NH^4)SCN + 2C^2H^5 . SH$$

$$CS\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OC^2H^5}{\diagdown OC^2H^5} + NH^3 = (NH^4)SCN + 2C^2H^5 . OH$$

Successivamente Salomon [1] che gli stessi valori ottenne sperimentando pure sugli altri eteri solforati alifatici dell'acido carbonico, concludeva che dall'azione dell'ammoniaca sopra tali composti si genera solfocianuro quando lo zolfo è collegato direttamente al carbonio, mentre se vi è nella molecola altro zolfo unito al radicale, si libera insieme a questo sotto forma di mercaptano. Era quindi interessante di conoscere, anche in questo caso, se nella serie aromatica si verificava analogo fenomeno.

A tale scopo ho fatto passare una corrente di ammoniaca secca attraverso la soluzione alcoolica di tiocarbonato fenilico fino a saturazione, lasciando poi il tutto a sè per tre o quattro giorni. Aperto il vaso, fu avvertito l'odore caratteristico di fenilmercaptano, mentre si era deposto sulle pareti del recipiente un sedimento cristallino e biancastro, solubilissimo nell'acqua. Distillando a b. m. passa, insieme ad ammoniaca, un alcool che non contiene traccia alcuna di CS^2, di colore giallognolo per solfuro ammonico, come infatti dimostra il suo comportamento ai reagenti; e la distillazione si protrae fino a piccolo volume di liquido. Quest'ultimo è ripreso con acqua e quindi trattato in estrattore con etere per due o tre volte. Resta un liquido acquoso, bruno che addizionato di idrato potassico viene scaldato all'ebollizione fino a scomparsa di vapori ammoniacali. I saggi praticati sopra differenti porzioni del liquido, neutralizzato, hanno dato i seguenti risultati:

1. Con nitroprussiato sodico si ebbe la reazione dei solfuri.

2. Il precipitato prodotto dal nitrato di stronzio venne sciolto completamente dall'ac. cloridrico emettendo gas carbonico e non solforoso.

(1) Loco citato.

3.. Dopo trattamento con carbonato di cadmio l'acidificazione del liquido filtrato produsse anidride solforosa e zolfo che si depose.

4. Una porzione dello stesso liquido, ottenuto dal trattamento con carbonato di cadmio, ha rivelato la presenza dell'ac. tiocianico alla sua caratteristica reaz. col cloruro ferrico.

5. Le reazioni poi di Votocêk (1) e di Bödeker (2), quelle eseguite con acqua di bromo, joduro d'amido, nitrato d'argento ed altre (3). sono state una conferma per l'assenza dei solfiti e la presenza invece dei tiosolfati.

b) *Ammoniaca acquosa.*

Coll'ammoniaca acquosa, in tubo chiuso, sono pervenuto a risultati uguali a quelli ottenuti impiegando l'ammoniaca alcoolica. Alcuni cent. cubici di sostanza, insieme ad un volume triplo di soluz. concentrata di idrato ammonico, vennero riscaldati per 4 ore a 120° entro stufa di Carius. Il contenuto, ripreso con acqua, venne trattato in estrattore a parecchie riprese con etere e il

(1) Ber. 1907, pag. 414.

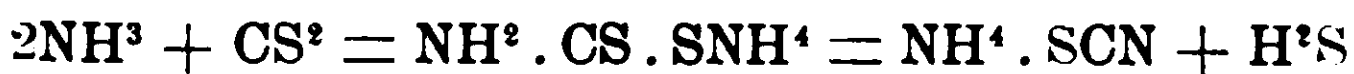
(2) Vergl. B. Reinitzer, Chem. Ind. 1881, pag. 145.

(3) Una reazione da me trovata, che credo nuova, mi ha pure servito al riconoscimento dei tiosolfati. Il reattivo necessario si prepara esponendo del nitroprussiato sodico, in soluzione acquosa al 5 %, all'azione della luce e dell'aria fino a che il liquido ha assunto colore bruno-marrone. Bastano alcune goccie del filtrato perchè essi assumano, anche se in soluz. diluitissima, una intensa coloraz. azzurra, la quale raggiunge un massimo di intensità dopo dieci o quindici minuti con soluz. $N/_{10}$; riscaldando a 60°-70° si ottiene invece dopo qualche istante. Con soluz. $N/_{100}$ si è avuta dopo pochi minuti e con quella $N/_{1000}$ si ebbe una coloraz. verde dopo circa mezz'ora. Aggiungendo poi una goccia o due di ferrocianuro potassico si è ottenuta una coloraz. verde, ben apprezzabile, anche con soluz. $N/_{10000}$ di tiosolfato sodico. Tali coloraz., che non sono date dai solfiti e dai tetrationati, persistono lungo tempo; si producono oltre che nei liquidi neutri anche in quelli acidi per bitartrato potassico; gli alcali liberi e carbonati fanno volgere la coloraz. azzurra al verde e quindi al giallo: lo stesso fenomeno opera il permanganato, deponendo ossido di manganese, e gli ossidanti in genere. Anche gli acidi si comportano appunto nello stesso modo.

Si può ottenere la reazione dei tiosolfati anche con nitropussiato sodico, di recente soluzione, addizionandone qualche goccia con una o due di ferricianuro potassico ed una di soda o potassa caustica. Riscaldando poi leggermente, neutralizzando oppure acidificando appena con bitartrato potassico, apparirà una bellissima coloraz. verde-azzurra o verde-smeraldo.

liquido acquoso, sottoposto agli assaggi descritti sopra, ha mostrato contenere i seguenti acidi: carbonico, solfidrico, tiocianico e tiosolforico; quest'ultimo però in quantità minima, ma sicuramente apprezzabile. Risultati pure negativi ho avuto nella ricerca del solfuro di carbonio.

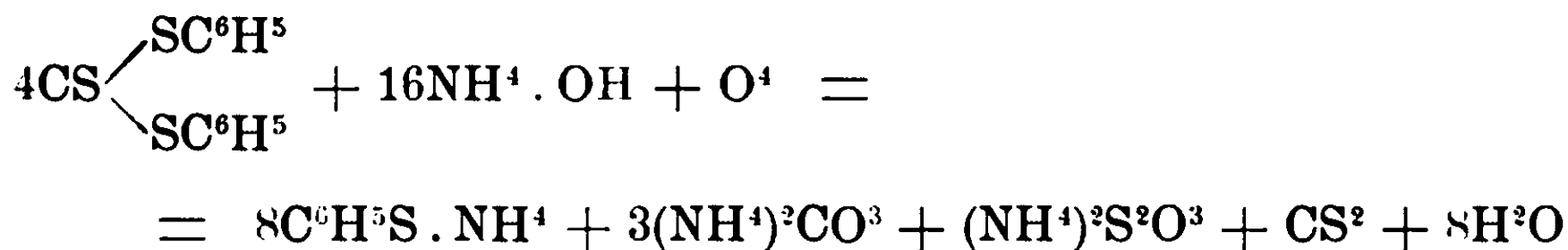
Nessun accenno si riscontra nella letteratura riguardo alla presenza simultanea di questi corpi fra i prodotti dell'azione dell'ammoniaca sopra il tiocarbonato di etile. Debus [1] facendo passare una corrente di ammoniaca secca nella soluz. alcoolica di xantogenato etilico osserva che il liquido, dopo 24 ore di riposo, fornisce un distillato che mostra le reazioni del solfuro ammonico. Salomon [2] poi studiando l'azione dell'ammoniaca acquosa sullo stesso etere xantogenico in tubo chiuso a 120°-140° e l'azione di quella alcoolica nel caso dell'etiltiolcarbonato potassico, si avvede della presenza di acido tiocianico e di piccole quantità di tiosolfato, alle quali ultime egli non dà importanza veruna e considera come prodotto secondario e di impurezze. Questa supposizione del Salomon non è rispondente alla verità dei fatti, l'acido tiosolforico non è prodotto di reazione secondaria, ma bensì ha la sua genesi nello stesso fenomeno principale e non è affatto dipendente da impurezze delle sostanze impiegate. L'Autore citato spiega poi la formazione dell'acido tiocianico in modo diverso da quello che a parer mio é il più logico. Io credo infatti che l'ac. tiocianico, anzichè venire liberato simultaneamente all'alcool ed al mercaptano sia piuttosto il prodotto di una reazione successiva al fenomeno principale; per la stessa reazione secondaria si genera pure solfuro ammonico. La formazione di questi composti avviene forse in seguito a quella del ditiocarbammato (Hofmann, 1858) che è normale nell'azione del solfuro di carbonio sulle amine primarie grasse [3]:

$$2NH^3 + CS^2 = NH^2.CS.SNH^4 = NH^4.SCN + H^2S$$

(1) Liebig's Annalen der Chemie, 73, 128.
(2) Journ. pr. Ch., (2), VI, 445; VIII, 120.
(3) Jahresb., 1858, pag. 374.

La reazione principale che si compie è adunque con tutta probabilità la medesima che abbiamo considerato nell'altro caso di studio, della potassa alcoolica; essa si può quindi esprimere così:

$$4CS\langle^{SC^6H^5}_{SC^6H^5} + 16NH^4 . OH + O^4 =$$

$$= 8C^6H^5S . NH^4 + 3(NH^4)^2CO^3 + (NH^4)^2S^2O^3 + CS^2 + 8H^2O$$

***

Parecchi dei fatti da me accennati sul comportamento della potassa e dell'ammoniaca verso il tiocarbonato fenilico trovano ancora valido sostegno nello studio assai recente di Tarugi e Magri (1) intorno alla decomposizione dei tiocarbonati alcalini. Tale decomposizione infatti, per soluz. di K^2CS^3 a caldo e in atmosfera d'aria o di ossigeno, è dimostrato dai citati autori che avviene nel senso dell'equazione:

$$2K^2CS^3 + 2H^2O + O^4 = K^2CO^3 + K^2S^2O^3 + 2H^2S + CS^2$$

mentre che, in atmosfera di anidride carbonica, essa viene espressa dall'altra eguaglianza,

$$K^2CS^3 + H^2O + CO^2 = K^2CO^3 + 2H^2S + CS^2$$

Ne consegue che le quantità di carbonato e di tiosolfato prodotte nella decomposizione, essendo influenzate dall'azione dell'atmosfera in cui il fenomeno si compie, possono variare diventando anche nulle; quando infatti la reazione avviene in atmosfera di azoto gli stessi Autori hanno trovato:

$$K^2CS^3 = K^2S + CS^2$$

equazione esprimente il processe generalo di decomposizione dei tiocarbonati.

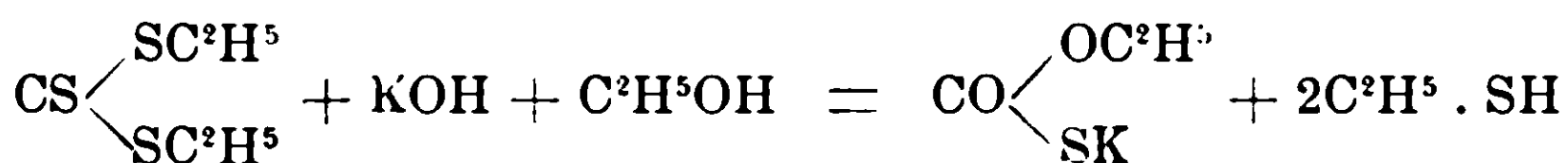
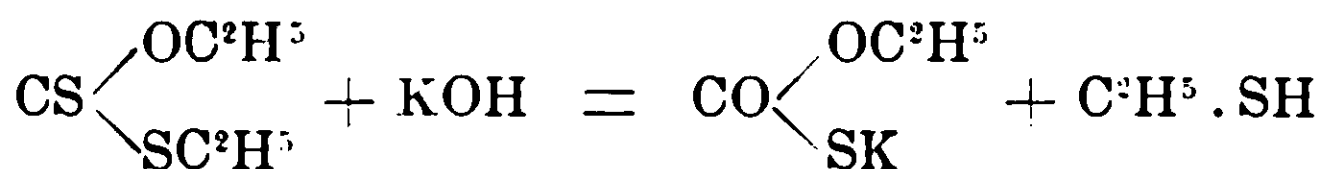
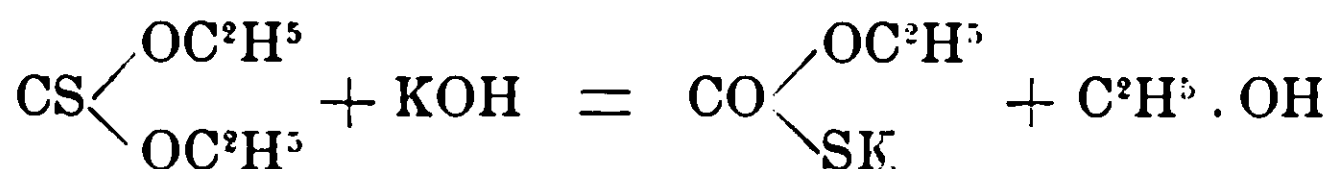
Dagli studi citati di Salomon sul comportamento della potassa alcoolica verso gli eteri grassi derivati dagli acidi mono, di e tritiocarbonici, si è visto, che tali composti e precisamente quelli contenenti il carbonile, danno sempre per saponificazione, carbonato potassico ed una quantità di mercaptano corrispondente al

(1) Gazz. chim. ital., XXXIX, 1909, I, fasc. 4

contenuto di zolfo; mentre nel caso dello xantogenato etilico, del tioncarbonato di etile e del tiocarbonato di etile per trasposizione molecolare si genera il composto $CO\langle^{OC^2H^5}_{SK}$ [1]

$$CS\langle^{OC^2H^5}_{OC^2H^5} + KOH = CO\langle^{OC^2H^5}_{SK} + C^2H^5 . OH$$

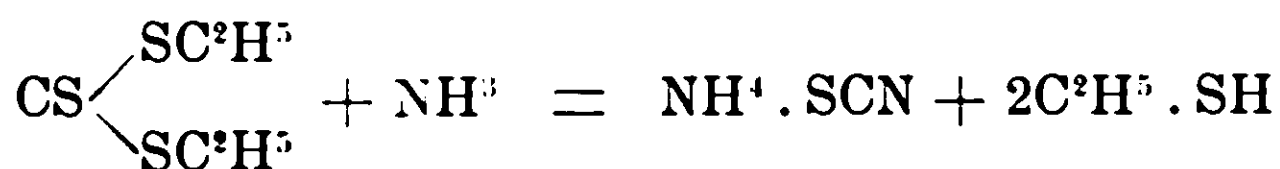
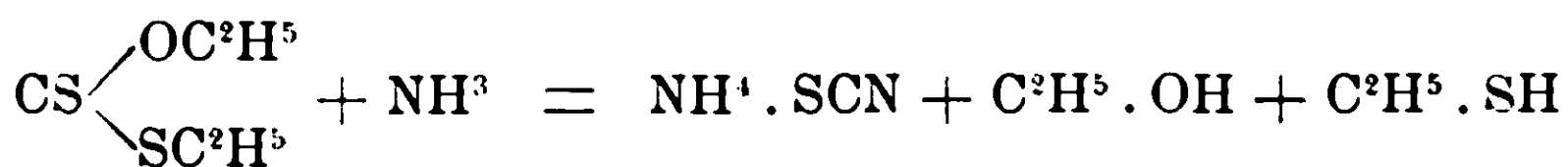
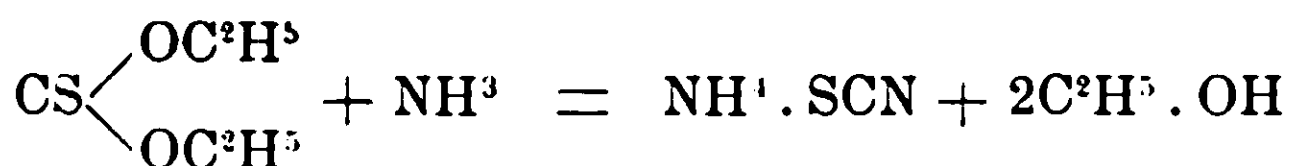
$$CS\langle^{OC^2H^5}_{SC^2H^5} + KOH = CO\langle^{OC^2H^5}_{SK} + C^2H^5 . SH$$

$$CS\langle^{SC^2H^5}_{SC^2H^5} + KOH + C^2H^5OH = CO\langle^{OC^2H^5}_{SK} + 2C^2H^5 . SH$$

In tali studi però non si fa alcun accenno sugli altri prodotti di decomposizione da me rinvenuti nel caso del tiocarbonato fenilico.

Assai discutibile, come abbiamo visto è pure il fenomeno che si compie nell'azione dell'ammoniaca sopra gli eteri che contengono nella loro molecola il tiocarbonile, reazioni rappresentate dall'Autore citato nella maniera seguente:

$$CS\langle^{OC^2H^5}_{OC^2H^5} + NH^3 = NH^4 . SCN + 2C^2H^5 . OH$$

$$CS\langle^{OC^2H^5}_{SC^2H^5} + NH^3 = NH^4 . SCN + C^2H^5 . OH + C^2H^5 . SH$$

$$CS\langle^{SC^2H^5}_{SC^2H^5} + NH^3 = NH^4 . SCN + 2C^2H^5 . SH$$

In tali equazioni osservo soltanto che il solfocianuro si presenta come un prodotto importante della reazione. mentre se analogia esiste fra le reazioni di quegli eteri e del tiocarbonato fenilico, la sua genesi dovrebbe essere considerata come secondaria. Infatti fra i prodotti di decomposizione dell'etere da noi studiato il solfuro di carbonio non poteva mancare: in sua vece

(1) Journ. pr. Ch., tom. V, VI, VII e VIII.

però abbiamo trovato i prodotti della sua successiva trasformazione (acidi xantogenico, tiocianico e solfidrico). La loro presenza mi autorizza appunto a formulare l' ipotesi che per l'azione dell'ammoniaca, tali *composti eterei a tiocarbonile generino solfuro di carbonio;* ma non generino direttamente, come vorrebbe Salomon, del tiocianato ammonico.

Riassumendo:

1. I sali di diazobenzolo agendo sopra il tiocarbonato potassico danno origine ad un composto nuovo, stabile: il tiocarbonato fenilico.

2. Dall'azione della potassa alcoolica sopra l'etere ottenuto si libera tiofenolo insieme a solfuro di carbonio, carbonato e tiosolfato potassico.

3. Dall'azione dell'ammoniaca alcoolica, oppure acquosa in tubo chiuso, si generano i medesimi prodotti di decomposizione di cui sopra.

4. Gli acidi tiocianico, solfidrico e xantogenico sono formazioni secondarie del solfuro di carbonio: per la presenza di ammoniaca i due primi, della potassa alcoolica l'acido xantogenico.

Reggio nell' Emilia, Laborat. Chim. Municip., Febbraio 1910,

Sugli aldeidosolfiti di alcaloidi vegetali.

Nota di MARIO MAYER.

(Giunta il 23 febbraio 1910).

I composti di bisolfiti di amine e di aminoacidi con aldeidi, chetoni, allossana e isatina, descritti a poco a poco sino dal 1867 da U. Schiff e dai suoi scolari [1] si comportano essenzialmente come i ben conosciuti composti dei bisolfiti alcalini colle aldeidi ed i chetoni ottenuti dal Bertagnini e poi dal Limpricht. I chimici sono d'accordo nell'ammettere per tutti questi composti la medesima costituzione; si considerano cioè questi composti come sali di acidi aldeido- o chetosolforosi $C_nH_m\left<\begin{matrix}OH\\SO_2OH\end{matrix}\right.$.

[1] Schiff, Ann. der Chemie, *144*, 46 (1867); *210*, 124 (1881).

A. Eibner [1] ammette che aldeide e base si uniscono prima, con eliminazione di acqua, per formare una base aldeidoaminica (Basi di Schiff), che poi si salifica coll'acido solforoso o con la sua anidride. In una nota di C. Speroni [2] è stato intanto dimostrato che non ci sono fatti che rendano necessaria l'ammissione di A. Eibner. I composti esaminati dallo Speroni si riferiscono a una monoamina primaria (anilina) per la quale una possibile reazione colle aldeidi non è esclusa. Meglio adatti per una critica della supposizione di A. Eibner sono i composti cogli alcaloidi vegetali, che non rinchiudono gruppo amidico capace di reagire con le aldeidi. Farebbero parte di questi composti quelli ottenuti da Guido Pellizzari [3] tra solfiti di alcaloidi ed allossana; ma è evidente che risultati più convincenti si possono ottenere direttamente con aldeidi e chetoni più semplici. Già molti anni addietro U. Schiff fece delle prove con la coniina e la morfina, ma non ottenne composti cristallini; nel corso di questo lavoro verranno spiegati questi risultati allora poco felici. Più fortunato alcuni anni addietro è stato lo Schiff medesimo, facendo preparare un composto cristallizzato, che analizzai, fra bisolfito di brucina e benzaldeide. Partendo da questo, furono preparati altri composti sperimentando anche con altre basi. I risultati ottenuti sono esposti nel presente lavoro.

Benzalsolfito di brucina [$C_{23}H_{26}N_2O_4 . H_2SO_3 . C_7H_6O$].

Si fa passare del gas solforoso in una sospensione di brucina nell'acqua, finchè la base sia disciolta. La soluzione, colorata in giallo, odora fortemente di gas solforoso. Agitandola con aldeide benzoica, dopo pochi istanti tutto si rappiglia in una massa semisolida biancastra, che si spreme alla tromba e si fa disseccare prima all'aria, su mattoni, poi sull'acido solforico.

Polvere cristallina bianca, quasi insolubile in acqua, un po' più in alcool e nel cloroformio. Fonde decomponendosi a 125° (non corr.) Analisi:

(1) Eibner, Ann. der Chemie, *316*, 89 (1901).
(2) Speroni, Gazz. chim. ital., 1903, I, 113.
(3) Gazz. chim. ital., 1888, pag. 329.

I. Gr. 0,3704 diedero gr. 0,8362 di CO_2 e 0.1991 di H_2O.
II. Gr. 0,4362 diedero cc. 19,5 di azoto a 763 mm. e a 16°.4.
III. Gr. 0.3890 diedero cc. 18,25 di azoto a 762,5 mm. e a 17°,2.
IV. Gr. 0.2136 richiesero cc. 3,9 di soluzione $^N/_5$ di $BaCl_2$ [1].
Per $C_{30}H_{34}N_2O_8S = 582$:

	Calcolato	Trovato			
		I	II	III	IV
C %	61,85	61,59	—	—	—
H %	5,84	5,87	—	—	—
N %	4,81	—	5.29	5,53	—
S %	5,49	—	—	—	5,11

Dalle determinazioni di azoto si vede come molto probabilmente il composto è impuro per base libera. Ciò è stato è osservato per quasi tutti i composti ottenuti, ed appare assai più evidente se si ricalcola dai dati analitici la quantità di alcaloide: così per esempio dall'analisi II:

Alcaloide % calcolato: 67,69; trovato: 74,61.

Viceversa per l'acido solforoso si trova generalmente un valore troppo basso:

Acido solforoso % calcolato: 14.09: trovato: 12,68 (analisi IV).

Del resto il solfito di brucina stesso all'aria in capo a poche ore è quasi completamente trasformato in un miscuglio di solfato di brucina e di base libera.

Per un'altra preparazione del benzalsolfito brucinico si trova:
Gr. 0,1789 diedero gr. 0,4024 di CO_2 e gr. 0,0958 di H_2O.
Gr. 0.3261 diedero cc. 15,25 di azoto a 758,7 mm. e 17°.3.
Calcolato: C % 61.85; H % 5.84: N % 4.81.
Trovato: C % 61,35; H % 5.94; N % 5,47.

Non è stato possibile ottenere composto più ricco di acido solforoso del procedente, anche sciogliendo la brucina in alcool. saturando la soluzione di gas solforoso dopo l'aggiunta dell'aldeide, e facendo evaporare in ambiente di anidride solforosa. Infatti:

[1] Per dosare l'acido solforoso il composto è stato fuso in crogiolo di argento con potassa e nitro, determinando poi l'acido solforico formato col metodo volumetrico del Brügelman (Zeitschr. f. Anal. Chem. *16*, 19). L'ossidazione con acido nitrico bollente, che serve in molti altri casi simili, non basta per distruggere la molecola complessa dell'alcaloide vegetale.

I. Gr. 0,1097 richiesero cc. 2,4 di soluzione $^{N}/_{5}$ di $BaCl_2$.

II. Gr. 0,5001 richiesero cc. 10,9 di soluzione $^{N}/_{5}$ di $BaCl_2$.

Calcolato: S $^0/_0$ 5,49: trovato: I. 5,97; II. 5,95.

Il composto ottenuto corrisponde dunque alla combinazione di una molecola di alcaloide con una di aldeide ed una di acido solforoso, ossia si può ritenere come un aldeidosolfito di una base monoacida. Di questi corpi infatti presenta anche tutte le proprietà: è facilmente decomponibile ai contatto di un acido o di un alcali diluito: anzi si decompone già parzialmente se si cerca di ricristallizzarlo da qualsiasi solvente. Questo comportamento è generale per tutti i composti ottenuti, e che saranno in seguito descritti.

Anisalsolfito di brucina [$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot H_2SO_3 \cdot C_8H_8O_2$].

Operando come per il composto benzalico si arriva ad una polvere bianca insolubile nell'acqua, ma abbastanza solubile in alcool. A 108° rammollisce e si decompone a 115°. Analisi:

Gr. 0,1733 diedero cc. 7,25 di azoto a 757 mm. e a 16°,5.

Gr. 0,2783 richiesero cc. 5,5 di soluzione $^{N}/_{5}$ di $BaCl_2$.

Per $C_{31}H_{36}N_2O_9S = 612$:

Calcolato: N $^0/_0$ 4,57; trovato: 4,91; alcaloide calcolato $^0/_0$: 64,35; trovato: 69,25.

Calcolato: S $^0/_0$ 5,22; trovato: 5,40; acido solforoso calcolato $^0/_0$: 13,39; trovato: 13,83.

Salicilalsolfito di brucina [$C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot H_2SO_3 \cdot C_7H_6O_2$].

Operando come nei casi precedenti si ottiene una sostanza bianca insolubile in acqua, poco solubile in alcool, che si decompone a 120° e che dà all'analisi i seguenti valori:

Gr. 0,1997 diedero cc. 8,7 di azoto a 760 mm. e a 17°,1.

Gr. 0,1941 richiesero cc. 3,7 di soluzione $^{N}/_{5}$ di $BaCl_2$.

Per $C_{30}H_{34}N_2O_9S = 598$:

Calcolato: N $^0/_0$ 4,68; trovato: 5,12; alcaloide $^0/_0$ calcolato: 65,88; trovato: 72,21.

Calcolato: S $^0/_0$ 5.35; trovato: 5,20; acido solforoso $^0/_0$ calcolato: 13,71; trovato: 13,92.

Enantalsolfito di brucina [$C_{23}H_{26}N_2O_4 . H_2SO_3 . C_7H_{14}O$].

Una soluzione di solfito di brucina agitata per qualche ora con aldeide enantica deposita una sostanza picea giallastra. Lavata ripetutamente con etere, questa si trasforma in una sostanza bianca cristallina, solubile in alcool, insolubile in acqua ed in etere, e che si decompone a 102°. Analisi :

Gr. 0,1897 diedero cc. 8 di azoto a 760 mm. e 21°.

Gr. 0,1985 richiesero cc. 3,7 di soluzione $^N/_5$ di $BaCl_2$.

Per $C_{30}H_{42}N_2O_8S = 590$:

Calcolato : N % 4,74 ; trovato : 4,89 ; alcaloide % calcolato : 66,67 ; trovato : 68,96.

Calcolato : S % 5,42 , trovato : 5,08 : acido solforoso % calcolato : 13,89 ; trovato : 13,01.

Propanalsolfito di brucina [$C_{23}H_{26}N_2O_4 . H_2SO_3 . C_3H_6O$].

Aggiungendo alla soluzione gialla di solfito di brucina l'aldeide propilica, questa si scioglie, ma non si nota alcun cambiamento anche dopo prolungata agitazione. Evaporando lentamente su acido solforico il liquido, si forma una crosta gelatinosa trasparente, che, spremuta, si fa lentamente cristallina. Le ultime acque madri danno addirittura una massa cristallina. Il composto si decompone a 135°. All'analisi :

Gr. 0,2502 diedero cc. 12 di azoto a 756 mm. e a 21°.2.

Per $C_{26}H_{34}N_3O_8S = 534$:

Calcolato : N % 5,24 ; trovato 5,39 ; alcaloide % calcolato : 73,78 ; trovato : 75,17.

Acetonsolfito di brucina [$C_{23}H_{26}N_2O_4 . H_2SO_3 . C_3H_6O$].

Agitando una soluzione di solfito di brucina con acetone per un certo tempo, si ottiene una massa semifluida. Filtrando alla tromba, si separa una sostanza cristallina bianca, insolubile in acqua che si decompone a 190°. Analisi :

Gr. 0,2197 diedero cc. 9,7 di azoto a 761 mm. e a 20°,3.

Per $C_{26}H_{34}N_2O_8S = 534$:

Calcolato : N % 5,24 ; trovato : 5,14 : alcaloide % calcolato : 73,78 : trovato : 72,49.

Benzofenonsolfito di brucina $[C_{23}H_{36}N_2O_4 . H_2SO_3 . C_{13}H_{10}O]$.

Si aggiunge ad una soluzione alcoolica di brucina, satura di anidride solforosa, una soluzione pure alcoolioa di benzofenone. Evaporando su acido solforico si ottiene una sostanza bianca, cristallina, poco solubile in acqua, solubile nell'alcool. Si decompone a 120°. Analisi:

Gr. 0,2876 diedero cc. 11,6 di azoto a 755 mm. e a 20°,8.

Gr. 0,1790 richiesero cc. 3,25 di soluzione $^N/_5$ di $BaCl_2$.

Per $C_{36}H_{38}N_2O_9S = 658$:

Calcolato: N $^0/_0$ 4,25; trovato: 4,65; alcaloide $^0/_0$ calcolato: 50,87; trovato: 65,58.

Calcolato: S $^0/_0$ 4,86; trovato: 4,93; acido solforoso $^0/_0$ calcolato: 12,46; trovato: 12,63.

Acetofenonsolfito di brucina $[C_{23}H_{26}N_2O_4 . H_2SO_3 . C_8H_8O]$.

Operando come nella preparazione del composto acetonico si ottiene una polvere cristallina giallognola di odore aromatico, insolubile in acqua ed in alcool. Si decompone a 108°. Analisi:

Gr. 0,2165 diedero cc. 9 di azoto a 759 mm. e a 20°,6.

Gr. 0,1726 richiesero cc. 3,5 di soluzione $^N/_5$ di $BaCl_2$.

Per $C_{31}H_{36}N_2O_8S = 596$:

Calcolato: N $^0/_0$ 4,70; trovato: 4,82; alcaloide $^0/_0$ calcolato: 66.10; trovato: 67,98.

Calcolato: S $^0/_0$ 5,36; trovato: 5.33; acido solforoso calcolato: 14,17: trovato: 13.75.

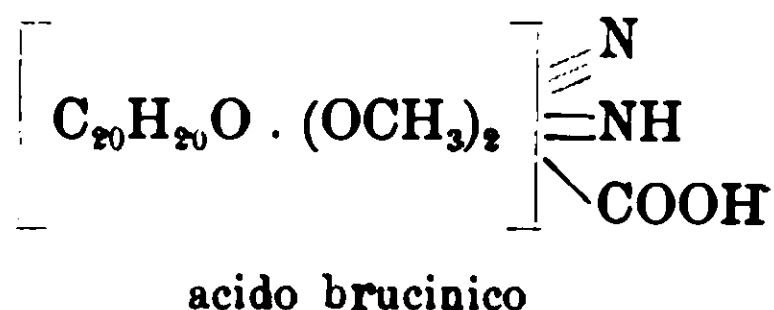
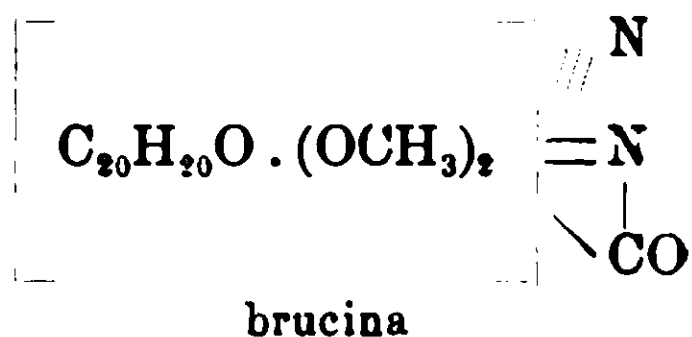
Coi chetoni dunque il solfito di brucina si combina come colle aldeidi, il che del resto si poteva prevedere, tanto più che i composti preparati dal Pellizzari sono stati appunto ottenuti coll'allossana, la quale reagisce per mezzo del gruppo carbonilico mediano che prima perde una molecola di acqua.

Benzalsolfito dell'acido brucinico $[C_{23}H_{28}N_2O_5 . H_2SO_3 . C_7H_6O]$.

L'acido brucinico di Moufang e Tafel [1] mostra colla brucina la seguente correlazione:

[1] Ann. der Chemie, *304*, 38.

$$\left[C_{20}H_{20}O \, . \, (OCH_3)_2 \right] \begin{matrix} \equiv N \\ = N \\ \diagdown CO \end{matrix} \qquad \left[C_{20}H_{20}O \, . \, (OCH_3)_2 \right] \begin{matrix} \equiv N \\ = NH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$$

brucina — acido brucinico

L'acido, cioè, rinchiude sempre intatto l'atomo di azoto terziario della brucina, ma l'altro atomo d'azoto vi si trova sotto forma imidica, vicino ad un carbossile. e quindi non potrebbe unirsi coll'acido aldeido-solforoso. Perciò si ottiene un composto analogo per composizione a quello della brucina.

Facendo gorgogliare anidride solforosa in una sospensione di acido brucinico nell'acqua si forma una soluzione limpida in cui l'aldeide benzoica si scioglie facilmente. Evaporando il liquido su acido solforico si formano aggregati di aghetti poco solubili nei comuni solventi, che si decompongono a 122°.

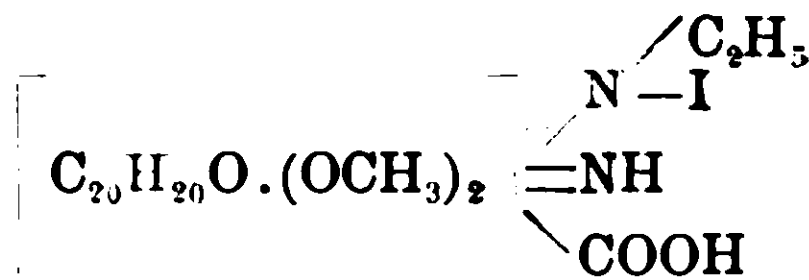
I. Gr. 0,0918 diedero gr. 0,1949 di CO_2 e gr. 0,0520 H_2O.

II. Gr. 0,0856 diedero gr. 0,1809 di CO_2 e gr. 0,0460 H_2O.

Per $C_{30}H_{36}O_9N_2S + H_2O = 618$:

	Calcolato	Trovato I	Trovato II
C %	58,23	57.90	57.63
H %	5,82	6,29	5,97

L'aoido brucinico per azione dell'ioduro di etile dà origine all'acido iodoetilbrucinico:

$$\left[C_{20}H_{20}O.(OCH_3)_2 \right] \begin{matrix} N \begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ -I \end{matrix} \\ = NH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$$

Questo a simiglianza dell'acido iodometilbrucinico, già descritto da Moufang e Tafel (loc. eit.), fu preparato partendo da 1 gr. di acido brucinico sciolto in gr. 3,36 di etilato sodico al 5 %. Si diluisce la soluzione con 12 cc. di alcool assoluto e si aggiungono gr. 0,35 di ioduro di etile. Il liquido rossastro depone dopo un certo tempo cristalli, che si spremono alla tromba e si sciolgono in pochi cc. di acqua. Raffreddando la soluzione con ghiaccio ed aggiungendo la quantità necessaria di acido acetico concentrato

si precipita l'acido iodoetilbrucinico. Per purificarlo basta scioglierlo a freddo in soda caustica e riprecipitare con acido acetico. Massa grigiastra fondente a 205° con decomposizione, poco solubile nell'acqua, meno ancora negli altri solventi. Dall'acqua tiepida si ottengono cristallini, lunghi anche 1 $^1/_2$ mm., leggermente giallastri ed apparentemente romboedrici.

Gr. 0,3566 richiesero cc. 6 di soluzione $^N/_{10}$ di nitrato d'argento.

Gr. 0,1763 diedero cc. 7 di azoto a 757 mm. e 21°,5.

Per $C_{25}H_{33}O_5N_2I + H_2O = 586$:

Calcolato: I % 2,17; N % 4,75; trovato: I % 2,14; N % 4.58.

Acido iodoetilbrucinico, acido solforoso e aldeide benzoica.

Una soluzione acquosa satura dell'acido, addizionata di aldeide benzoica e satura di gas solforoso, per evaporazione su acido solforico depose dapprima una piccola quantità di una sostanza bianca fondente a 145° con decomposizione, ma che non conteneva iodio (stante la piccola quantità, non fu possibile nessuna analisi) e finalmente lasciò un residuo bruno che non conteneva zolfo.

Con questi ultimi esperimenti si è dunque verificato che la brucina, pur contenendo due atomi di azoto nella sua molecola, non ne ha che uno solo con funzione basica, quello rappresentato nella citata formola di Tafel con $\equiv$N. Infatti colla saturazione delle sue cinque valenze siamo arrivati all'acido iodoetilbrucinico che non può più reagire cogli acidi aldeidosolforosi.

Benzalsolfito di berberina ($C_{20}H_{17}NO_4 . H_2SO_3 . C_7H_6O$).

Si decompone il cloridrato di berberina con una soluzione concentrata di bisolfito sodico satura di anidride solforosa [1] e si raccoglie il solfito di berberina su di un filtro, alla tromba. Una soluzione acquosa satura a caldo di solfito si addiziona di aldeide e di circa $^1/_3$ del volume di alcool a 95°: e si fa poi gorgogliare nel liquido gas solforoso fino a rifiuto. Per raffreddamento cristallizzano aghi setacei lucenti di color giallo dorato, poco solubili in acqua, meno in alcool. In tubetto capillare imbruniscono a 180°, ma non fondono. Analisi:

[1] Perkin, Journ. of the Chem. Soc., 57, 1097.

Gr. 0.2154 richiesero oc. 5 di soluzione $^{N}/_{5}$ dì cloruro di bario.

Per $C_{27}H_{23}NO_8S = 523$:

Calcolato: S $^{0}/_{0}$ 6,11; trovato: 6,34; acido solforoso calcolato: 15,68; trovato: 16,25.

Benzalsolfito di morfina ($C_{17}H_{19}NO_3 . H_2SO_3 . C_7H_6O$).

La soluzione alooolica o acquosa di solfito di morfina satura di anidride solforosa ed addizionata di aldeide benzoica per evaporazione del solvente abbandona una sostanza vischiosa la quale. lavata con etere, assai lentamente si fa cristallina. Fonde decomponendosi a 115°. Analisi:

Gr. 0.2418 diedero gr. 0,5438 di CO_2 e gr. 0,1322 di H_2O.

Gr. 0,3986 diedero cc. 10,7 di azoto a 758 mm. e a 20°,7.

Gr. 0.2656 richiesero cc. 6,7 di soluzione $^{N}/_{5}$ di $BaCl_2$.

Per $C_{24}H_{27}O_7NS = 473$.

Calcolato: C $^{0}/_{0}$ 60,88; H $^{0}/_{0}$ 5,70; N $^{0}/_{0}$ 2,95; S $^{0}/_{0}$ 6,76.

Trovato: C $^{0}/_{0}$ 61,28; H $^{0}/_{0}$ 6,07; N $^{0}/_{0}$ 3,14; S $^{0}/_{0}$ 6,88.

Alcaloide $^{0}/_{0}$ calcolato: 60,25; trovato: 63,95.

Acido solforoso $^{0}/_{0}$ calcolato: 22,41; trovato: 22,55.

Benzalsolfito di narcotina ($C_{22}H_{23}NO_7 . H_2SO_3 . C_7H_6O$).

Operando come per la morfina si ottiene una polvere bianca cristallina che fonde decomponendosi parzialmente a 70°. Analisi:

Gr. 0.2224 richiesero cc. 4,4 di soluzione $^{N}/_{5}$ di $BaCl_2$.

Gr. 0,1746 diedero cc. 3,7 di azoto a 753 mm. e 21°.4.

Per $C_{29}H_{31}NO_{11}S = 601$:

Calcolato: N $^{0}/_{0}$ 2,31; trovato: 2,43; alcaloide $^{0}/_{0}$ calcolato 68,71; trocato: 71,89.

Calcolato: S $^{0}/_{0}$ 5,29: trovato: 5,39; acido solforoso calcolato: 13,64; trovato: 14,13.

Benzalsolfito di cocaina ($C_{17}H_{21}NO_4 . H_2SO_3 . C_7H_6O$).

Si opera in soluzione alcoolica come al solito e si ottiene come residuo una massa bianca déliquescentissima. Analisi:

Gr. 0,1724 richiesero cc. 4,4 di soluzione $^{N}/_{5}$ di $BaCl_2$.

Per $C_{24}H_{29}NO_8S = 491$;

Calcolato: S $^{0}/_{0}$ 6,51; trovato: 6,97; acido solforoso calcolato: 16,70; trovato 18.27.

Tutti gli alcaloidi fin qui considerati sono basi monoacide, e danno infatti tutti composti del tipo:

$$\text{Alcal. } H_2SO_3 . C_nH_mO$$

in cui con Alcal. si intende l'alcaloide, e con C_nH_mO l'aldeide o il chetone. Le basi biacide invece si combinano con due molecole di acido aldeido-solforoso, originando composti del tipo:

$$\text{Alcal. } 2H_2SO_3 . 2C_nH_mO.$$

Benzalsolfito di chinina ($C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2H_2SO_3 . 2C_7H_6O$).

Aggiungendo aldeide benzoica alla soluzione di solfito di chinina in alcool e facendo evaporare il solvente, si ottiene un residuo vischioso, che per ulteriore essiccamento su acido solforico si trasforma in una massa vetrosa facilmente polverizzabile. Lavata con etere la polvere si decompone a 85°. A temperatura e pressione ordinaria svolge anidride solforosa. Analisi:

Gr. 0,0985 diedero gr. 0,2084 di CO_2 e gr. 0,0528 di H_2O.

Gr. 0,1854 diedero cc. 6,6 di azoto a 759 mm. e a 19°,5.

Gr. 0,1890 richiesero cc. 6,4 di soluzione $N/_5$ di $BaCl_2$.

Per $C_{34}H_{40}N_2O_{10}S_2 = 700$:

Calcolato: C % 58,28; H % 5,71; N % 4,00; S % 9,14.

Trovato: C % 57,70; H % 5,95; N % 4,14; S % 9,20.

Alcaloide % calcolato: 46.28; trovato: 47,91.

Acido solforoso calcolato: 23,42; trovato: 24,12.

Il composto perde rapidamente nel vuoto anidride solforosa: dopo 24 ore: calcolato: 9,14; trovato: 2,70 %.

Benzalsolfito di cinconina ($C_{19}H_{22}N_2O . 2H_2SO_3 . 2C_7H_6O$).

Operando come nel caso della chinina, si ottiene una polvere bianca che perde durante l'essiccamento una parte dell'anidride solforosa, e si decompone a 90°. Analisi:

Gr. 0,1417 diedero gr. 0,3050 di CO_2 e gr. 0,0774 di H_2O.

Gr. 0,2795 diedero cc. 9,3 di azoto a 756 mm. e a 19°,5.

Per $C_{33}H_{38}N_2O_3S_2 = 697$:

Calc.: C % 59,07; H % 5,67; trovato: C % 58,70; H %: 6,06.

Calcolato: N % 4,17; trovato: 3,86; alcaloide % calcolato: 43,88; trovato: 40,54.

Diverse determinazioni successive di zolfo rivelano che il composto è in via di decomposizione.

S °/₀ calcolato: 9,55; trovato: 5.39; 4,91: 4,92.

L'esistenza dei composti fin qui descritti sta dunque contro l'ammissione dell'Eibner (loc. cit.) inquantochè gli alcaloidi non si possono combinare colle aldeidi per dare basi aldeidoaminiche ulteriormente salificabili dall'acido solforoso.

Benzalanidrosolfiti di alcaloidi.

Facendo gorgogliare anidride solforosa secca, fino a rifiuto. in soluzioni cloroformiche o benzeniche di varii alcaloidi. aggiungendo aldeide benzoica ed evaporando il liquido ottenuto, si hanno residui cristallini o resinosi simili del tutto per proprietá fisiche e chimiche ai solfiti già descritti, e che corrispondono agli anidrosolfiti delle basi impiegate. In etere i composti non si formano.

Pilocarpina ($C_{11}H_{16}N_2O_2 . SO_2 . C_6H_7O$). — Il composto è cristallino, bianco, si decompone a 105°. Analisi:

Gr. 0,1338 diedero cc. 8.7 di azoto a 755 mm. e 21°,1.

Gr. 0.1812 richiesero cc. 5,8 di soluzione $^N/_5$ di $BaCl_2$.

Per $C_{18}H_{22}O_5N_2S = 378$:

Calc.: N °/₀ 7,40; S °/₀ 8,41: trovato: N °/₀ 7,49; S °/₀ 8,74.

Narcotina ($C_{22}H_{23}NO_7 . SO_2 . C_7H_6O$). — Composto cristallino bianco; si decompone a 80°. Analisi:

Gr. 0,2493 diedero cc. 5 di azoto a 755 mm. e a 20°.6.

Per $C_{29}H_{29}NO_{10}S = 583$:

Calcolato: N °/₀ 2.40; trovato: 2.32.

Il composto all'aria perde facilmente anidride solforosa.

Calcolato: S °/₀ 5.48; trovato: 3,45; 2.71.

Brucina ($C_{23}H_{26}N_2O_4 . SO_2 . C_7H_6O$). — Il composto cristallino fonde a 105° con decomposizione. Si scioglie avidamente nell'acqua ed immediatamente precipita il solfito già descritto. Analisi:

Gr. 0.1414 diedero gr. 0,3328 di CO_2 e gr. 0.0790 di H_2O.

Per $C_{30}H_{32}N_2O_7S = 564$:

Calc.: C °/₀ 63,82; H °/₀ 5.67; trovato: C °/₀ 64.19; H °/₀ 6,20.

Acido brucinico ($C_{23}H_{28}N_2O_5 . SO_2 . C_7H_6O$). — Il composto forma una massa resinosa, che lavata con etere si fa cristallina. Si decompone a 95°. Analisi:

Gr. 0,2630 diedero gr. 0,5904 di CO_2 e 0,1364 di H_2O.

Per $C_{30}H_{34}O_8N_2S = 582$:

Calc.: C °/₀ 01,85; H °/₀ 5,84; trovato: C °/₀ 61,22; H °/₀ 5,76.

Stricnina. — Questo alcaloide benchè si comporti come una base monoacida, dà un anidrosolfito $[C_{21}H_{22}N_2O_2 . 2SO_2 . 2C_7H_6O]$ il quale si presenta sotto forma di una massa resinosa giallastra fondente a 110° con decomposizione, che emette continuamente alla pressione ordinaria anidride solforosa. A causa della sua estrema decomponibilità, le analisi non danno valori molti giusti.

Gr. 0,2192 diedero gr. 0,5068 di CO_2 e gr. 0,1102 di H_2O.

Gr. 0,3404 diedero cc. 11,5 di azoto a 757 mm. e 21°.

Per $C_{35}H_{34}N_2O_8S_2 = 674$:

Calcolato: C °/₀ 62,22; H °/₀ 5,03; N °/₀ 4,15.

Trovato: C °/₀ 63,05 [1]; H °/₀ 5,58; N °/₀ 3,90.

Alcune determinazioni successive di zolfo conducono tutte a valori troppo bassi.

Calcolato: S °/₀ 9,48; trovato: 7,24; 6,09; 4.68.

L'anidrosolfito ora descritto, sciolto in acqua, manda odore di anidride solforosa e di aldeide benzoica; quest'ultima si separa in goccioline oleose che si estraggono con etere. Evaporando il liquido si ottiene una resina che si fa dura e polverizzabile: ha gli stessi caratteri dell' anidrosolfito e fonde decomponendosi a 95°. È probabilmente il benzalsolfito di stricnina $(C_{21}H_{22}N_2O_2 . H_2SO_3 . C_7H_6O)$ corrispondente a quello di brucina.

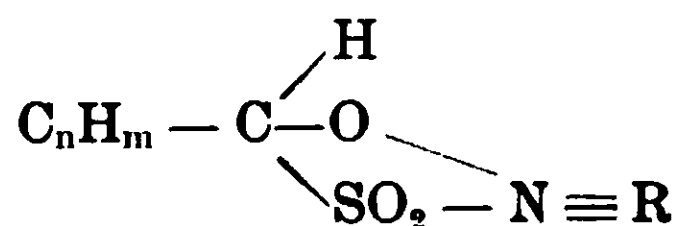
Gr. 0,2757 richiesero cc. 6,5 di soluzione $N/_5$ di $BaCl_2$.

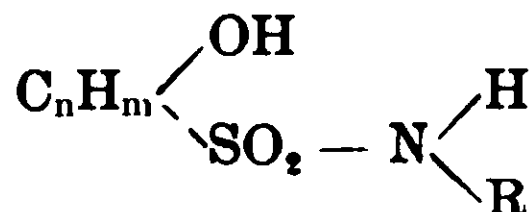
Per $C_{28}H_{30}N_2O_6S = 523$.

S °/₀ calcolato: 6,12; trovato: 6,44.

Riassumendo, in soluzione acquosa o alcoolica gli alcaloidi si combinano con gli acidi aldeido- o chetosolforosi per dare i sali corrispondenti, che sono di struttura simile ai composti di Bertagnini: in soluzione cloroformica si ottengono degli anidrosolfiti di composizione diversa. Per accennare alla struttura di questi ultimi composti si può ricorrere a questa formola schematica, ove $N \equiv R$ rappresenta l'alcaloide:

(1) Il composto è impuro per stricnina libera che contiene il 75,23 °/₀ di carbonio.

$$C_nH_m - C \begin{cases} -O\text{—}H \\ \ \ \ \searrow \\ SO_2 - N \equiv R \end{cases}$$

Questa può anche spiegare la costituzione degli anidrosolfiti di basi primarie già preparati molto tempo addietro da U. Schiff e per i quali egli [1] aveva invece ammessa una formola anilidica

$$C_nH_m \begin{cases} OH \\ SO_2 - N \begin{cases} H \\ R \end{cases} \end{cases}$$

Terminando ringrazio il *cand. chem.* Enrico Agnoloni della valida assistenza prestatami nell'esecuzione di questo lavoro.

Firenze, Laboratorio di chimica generale del R. Istituto di Studi Superiori, agosto 1909.

Sull'indice d'ossidazione del latte.

Nota di TEMISTOCLE JONA.

(Giunta il 24 marzo 1910).

Dei metodi praticati per determinare l'annacquamento e la scrematura del latte, alcuni si fondano, come è noto, sulla densità e altri sulla percentuale di sostanze grasse, di estratto secco, di ceneri, di caseina, sul punto di congelamento ecc.

Comanducci, avendo osservato che il numero di cm³ di soluzione decinormale di permanganato di potassio, necessari per ossidare in determinate condizioni una data quantità di latte genuino è presso a poco costante, e che esso diminuisce quando il latte venga addizionato d'acqua o scremato, à proposto un nuovo metodo che permetta di scoprire la frode e di stabilirne, entro certi limiti, l'entità. [2]

Questo metodo consiste nel determinare « l'indice d'ossidazione » cioè il numero di cm³ di soluz. $N/_{10}$ di permanganato ne-

[1] Gazz. chim. ital., 1881, pag. 466.
[2] Atti del VI Congresso di Chimica applicata vol. 5 pp. 606 e seg.

cessari per ossidare 1 cm^3 di latte, indice che pel latte di vacca genuino da lui prelevato in numerosi campioni a Napoli e alla R. Scuola superiore d'Agricoltura di Portici, risulta oscillante fra 50 e 52.

Però l'indice d'ossidazione rivela bensì ottimamente se una frode per annacquamento o per scrematura è stata praticata in un latte, ma quando il latte sia stato solo parzialmente scremato o solo poco inacquato non dice quale delle due sofisticazioni sia stata praticata.

Infatti ad es. un latte genuino mezzo scremato e uno pure genuino a cui siasi aggiunto il 10 % di acqua, ànno all'incirca uguale indice di ossidazione.

Io mi sono proposto di applicare il metodo in modo da poter precisare la natura della frode, e nello stesso tempo ò voluto determinare l'indice d'ossidazione del latte della regione pavese per stabilire di quanto differisca da quello trovato da Comanducci pel latte di Napoli e di Portici e per rendere possibile l'impiego di questo metodo assai comodo anche pel latte proveniente dal territorio intorno a Pavia.

L'indice l'ò determinato operando su campioni di latte genuino prelevati da numerose stalle della campagna attorno alla città.

Sono poi riuscito a distinguere in ogni caso se si tratta di annacquamento o di scrematura determinando quello che chiamerò « doppio indice d'ossidazione ».

E cioè : avendo osservato che il numero di cm^3 di soluzione decinormale di permanganato di potassio ridotti in soluzione acida per acido solforico è bensì differente pel latte e pel suo siero ma è per entrambi approssimativamente costante, è fatto separatamente il saggio sul latte e sul suo siero.

Con ciò ò trovato che un latte scremato à basso l'indice d'ossidazione totale e normale quello del siero mentre un latte annacquato à bassi entrambi gli indici. Che se poi è avvenuto contemporaneamente una scrematura e una aggiunta di acqua, entrambi gli indici sono bassi ma il valore della loro differenza invece di oscillare entro certi limiti come avviene nei casi normali, diventa minore del consueto.

Il doppio indice d'ossidazione presenta anche quest'aitro vantaggio: Al latte annacquato e scremato si aggiungono talvolta,

per mascherare la frode, varie sostanze; se queste fossero riducenti potrebbe avvenire benissimo che, o per caso o perchè mescolate in quantità calcolate, l'indice semplice risultasse egualmente normale. Invece riesce evidente come sia assai meno facile di trovarsi davanti al caso di una adulterazione che permetta al doppio indice di essere normale.

In questa condizione, si potrà spesso avere per lo meno indizio di frode.

— Il saggio si pratica nel seguente modo: Si portano cm³ 5 di latte a cm³ 500 con H_2O e si prelevano poscia, dopo conveniente agitazione, cm³ 10. A questi si aggiungono 20 cm³ di H^2SO^4 (1 : 5) si scalda a B. M. fra 60° e 70° e durante il riscaldamento vi si versa goccia a goccia una soluzione $^N/_{10}$ di permanganato finchè il color roseo resti persistente per dieci minuti. Il numero occorso di cm³ della soluzione del permanganato riferita à 1 cm³ di latte dà l'indice d'ossidazione del latte.

L'indice d'ossidazione del siero si ottiene in modo perfettamente identico operando invece che su 5 cm³ di latte su 5 cm³ di siero.

Il siero lo preparo portando per 10 minuti su bagno maria bollente 100 cm³ di latte addizionati di cm³ 2 di acido acetico al 20 %, raffreddando rapidamente e filtrando su filtro asciutto in modo da ottenerlo limpido. Durante il riscaldamento faccio ricadere nel recipiente l'acqua che si evapora.

I campioni di latte genuino che ò esaminati ammontano a duecento, furono forniti da duecento vacche e prelevati per la durata di un anno, nelle varie stagioni, da dodici stalle distribuite nelle diverse parti della zona attorno alla città.

Per brevità non riferisco i risultati ottenuti con ciascun campione; faccio seguire invece le medie per ogni stalla:

Stalla		Media primaverile	estiva	autunnale	invernale
1ª	Latte	43,8	43,7	43,9	44,6
	Siero	36,0	36,0	36,5	38,0
2ª	Latte	43,4	43,4	—	43,4
	Siero	36,0	36,0	—	36,6
3ª	Latte	43,2	43,2	—	—
	Siero	36,1	43,1	—	—
4ª	Latte	—	44,5	43,0	43,0
	Siero	—	37,0	36,3	36,3
5ª	Latte	—	44.5	—	44,6
	Siero	—	36,7	—	36,7
6ª	Latte	44,8	44,8	45,2	45,4
	Siero	37,0	37,0	37,5	37,7
7ª	Latte	—	45.5	—	44,5
	Siero	—	37,0	—	37,0
8ª	Latte	45,0	—	44,5	—
	Siero	38,0	—	37,5	—
9ª	Latte	43,0	—	—	43,0
	Siero	37.0	—	—	37,0
10ª	Latte	44,0	44,1	44,0	44,0
	Siero	37,0	37.0	36.9	37,0
11ª	Latte	44,5	—	43,5	—
	Siero	37,5	—	36,6	—
12ª	Latte	—	44,1	—	44,0
	Siero	—	37,0	—	37,0

Risulta quindi dall'unito prospetto che l'indice pel latte intero è in media di 44 e pel siero è in media di 37.

Onde si può ritenere che il latte dei depositi che è una miscela di latte proveniente da molti animali e nel quale per conseguenza le eventuali anomalie individuali non si fanno quasi sentire, debba avere per Pavia un indice di ossidazione oscillante fra 43 45 e il suo siero un indice oscillante fra 36 38.

Nel caso, piuttosto raro, che si dovesse esaminare il latte proveniente da una sola vacca, occorre tener presente che (come è

naturale) l'indice d'ossidazione può variare entro limiti più estesi per quanto sempre relativamente vicini. Così in tutti i campioni da me esaminati, mi è occorso di trovare una sola volta pel latte intero un massimo di 48 e un minimo di 41, e pel siero un massimo di 40 e un minimo di 32.

Per studiare quale influeuza à sull'indice l'impoverimento in grasso fatto subire ad un latte, ne ho scremati più o meno diversi campioni aventi allo stato normale un indice medio. O' osservato che l'indice del siero resta con molta approssimazione immutato e uguale a 37 mentre l'indice del latte scende gradatamente da 44 a 42 a 40 ecc. sino a valori assai vicini all'indice del siero (37).

Allo scopo poi di vedere come varia la costante quando al latte sia stata aggiunta dell'acqua, ò diluiti vari campioni di latte e di siero aventi delle costanti aggirantesi rispettivamente verso 44 e 37 ed ò praticato il doppio saggio col permangato.

I risultati medii che ò ottenuti sono i seguenti:

% acqua.		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Indice osservato	Latte:	38	33	28	24	20	16	12	8	4	0
	Siero:	33	29	25	21	17.5	14	10,5	7	3.5	0

Concludendo si può dire che i dati citati, riferentisi all'abbassamento che subisce l'indice tanto per una scrematura che per un annacquamento, permettono di farsi un criterio sulla natura e (con una certa approssimazione) sull'entità della manipolazione subita dal prodotto in esame.

Latti di depositi coll'indice del siero di 33, 29, 25, 21 ecc. saranno annacquati a circa il 10, 20, 30, 40 ecc... per cento.

Se non furono anche scremati, i loro indici totali saranno in media rispettivamente di circa 38, 33, 28, 24; se invece furono contemporaneamente anche privati di grasso si abbasseranno avvicinandosi tanto più al valore dell'indice del siero (33. 29. 25, 21) quanto più grasso sarà stato asportato.

Infine un latte solamente scremato avrà un indice totale inferiore all'indice totale medio. mentre il suo siero sarà normale; quanto più il suo indice totale si avvicinerà a 36-38 (indice medio del siero normale) tanto più la scrematura sarà stata notevole.

Pavia 12 maggio 1910. Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università.

Nuovo metodo di dosaggio del lattosio e del grasso nel latte.

Nota di TEMISTOCLE JONA.

(*Giunta il 24 marzo 1910*).

Nella mia precedente Nota « Sull'indice d'ossidazione del latte » [1] ho riferito che il numero di cm³ di soluzione decinormale di permanganato di potassio ridotti, in determinate condizioni, da una data quantità di latte genuino e da una determinata quantità del suo siero, è per ciascuno di essi approssimativamente costante, e che da una diminuzione del numero di centimetri cubici di permanganato consumati si può giungere a riconoscere un annacquamento e una scrematura e a determinarne, entro certi limiti, la percentuale.

Siccome l'ossidazione dei costituenti del latte per azione del permanganato col metodo riferito è solo parziale, era interessante determinare (come complemento teorico al procedimento pratico) quali dei suoi costituenti ne venissero attaccati.

Il fatto che già ho esposto, che per scrematmenti successivi il numero di cm³ di permanganato ridotto va successivamente diminuendo, stava già ad indicare che il grasso è uno degli elementi su cui agisce l'ossidante; era poi logico supporre che, nel siero, questo agisca sul lattosio.

Nella presente Nota riferisco appunto intorno alle esperienze che ho istituite in proposito, esperienze dalle quali precisamente risulta che l'azione del permanganato si porta quasi esclusivamente sullo zucchero e sul grasso: riferisco ancora come ne abbia dedotto un nuovo metodo facile e comodo per la valutazione nel latte genuino di questi due importanti costituenti. Il metodo che propongo, si applica benissimo anche al latte genuino scremato. Per quello genuino annacquato e per quanto riguarda lo zucchero, i risultati sono solo approssimati se l'acqua aggiunta contiene sostanze organiche che riducano il permanganato; però (anche quando le acque ne siano molto ricche) l'approssimazione è tanto grande che assai spesso il metodo è ugualmente applicabile.

Anzitutto ho ripetuto i saggi di scrematura ed ho osservato

[1] Vedi Gazz. chim. ital., II, 414.

che se un centimetro cubico di latte genuino riduce in soluzione acida per acido solforico 44 cm³ di permanganato $^{N}/_{10}$, quando esso venga scremato ne riduce solo più 42-40-38 e anche meno secondo la quantità di burro che fu asportata. Viceversa, aggiungendo al latte genuino della crema, il numero di cm³ sale a 46-48-50 e anche più. In ambo i casi il siero resta all'incirca costante a 37 [1]. Ma la differenza D fra la quantità ridotta dal latte intero (43-45) e quella ridotta dal siero (36-38) è dovuta esclusivamente al grasso o anche alla caseina?

Per risolvere la questione ho determinato in parecchi campioni il numero di cm³ di permanganato ridotto dal latte intero e quello ridotto dal suo siero; ho inoltre estratto il grasso operando con esauritore di Soxhlet e usando come solvente sia etere etilico che etere di petrolio, e su questo grasso ho fatto il saggio con permanganato e acido solforico fino a colorazione rosa persistente per dieci minuti fra 60° e 70°. Se realmente la riduzione era dovuta al solo grasso, la quantità di ossidante occorsa in questa espesperienza diretta (e riferita a un centimetro cubo), doveva eguagliare la detta differenza D.

Ecco i risultati ottenuti:

1)	Latte intero	45	Diff. calc.	8,0	
	Siero	37	Trovato	7,4	(Metodo diretto per esaurimento)
2)	Latte intero	44	Diff. calc.	8,0	
	Siero	35	Trovato	7.8	(» »)
3)	Latte intero	45	Diff. calc.	8,0	
	Siero	37	Trovato	7,6	(» »)
4)	Latte intero	44	Diff. calc.	7.0	
	Siero	37	Trovato	6,7	(» »)

Questi saggi col permanganato sul grasso estratto dal latte sono assai lunghi, incomodi e possono dare risultati alquanto imperfetti, perchè, mentre il grasso allo stato di finissima emulsione come si trova nel latte viene rapidamente ossidato, nello stato di massa oleosa quale si trova dopo l'estrazione, viene attaccato solamente con grandissima difficoltà. Bisogna operare nel palloncino stesso di estrazione dopo avere scacciato l'etere di petrolio, chiu-

[1] Gli indici d'ossidazione medi pel latte e pel suo siero, sono per la regione pavese appunto uguali rispettivamente a **44** e a **37**. Vedi nota citata.

derlo a perfetta tenuta con tappo a smeriglio e a ogni goccia di permanganato aggiunta sbatterlo fortemente e prolungatamente mantenendo la temperatura fra 60° e 70°. Così, suddividendosi, il grasso viene ossidato; ma, pure operando su quantità piccole di esso, ogni operazione può richiedere sei o sette ore e anche di più.

Onde, sebbene il calcolato non concordi perfettamente col trovato, siccome tuttavia differisce di assai poco, resta stabilito con certezza che quasi la totalità della ossidazione si porta sul grasso.

Ciò posto, dalla differenza di cm³ consumati dal latte e dal siero si può determinare con buona approssimazione la quantità di grasso, stabilendo una volta per sempre a quanto grasso corrisponde un cm³ di permanganato decinormale. Tanto più che operando su campioni di latte contenenti quantità differenti di grasso e osservando che esiste sempre realmente un fattore di proporzionalità fra il grasso ottenuto per esaurimento e la quantità di permanganato consumato per differenza, si ha la riprova di quanto ora ho detto e cioè che quasi la totalità della ossidazione si porta sul grasso.

Per determinare il valore di questo fattore di proporzionalità, non potendo usare il metodo diretto per le difficoltà alle quali ho accennato, ho determinato (esaurendo con etere) la quantità di grasso, ed ho divisa questa quantità riferita a un cm³ per la differenza fra l'indice d'ossidazione totale e l'indice d'ossidazione del siero ([1]).

Ecco i risultati ottenuti operando su diversi campioni di latte variamente ricchi in grasso:

([1]) Poichè un cm³ di latte non dà precisamente un 1 cm³ di siero, a rigore non si può dire che la differenza fra il numero di cm³ di permanganato ridotto da un volume di latte e quello ridotto da un volume di siero corrisponda con assoluta esattezza al grasso ossidato, tanto più che il siero contiene anche l'acido acetico aggiunto. Ma è evidente che per il metodo d'analisi che io propongo ciò non ha importanza, sia perchè le condizioni sono sempre insensibilmente le stesse, sia perchè il fattore di proporzionalità tiene conto dell'errore.

	% grasso (per esaurimento con etere	Numero di cm³ di permang. $^N/_{10}$ occorsi per 1 cm³ di latte	di siero	Differenza	Grasso per cm³ permang. $^N/_{10}$
N. 1	0,68	38.5	37.0	1,5	0,00450
» 2	0.90	41,0	39.0	2,0	0.00445
» 3	1,50	40,1	37,0	3,1	0.00499
» 4	2,50	42.1	37,0	5,1	0,00490
» 5	2,93	46,0	40.0	6.0	0,00490
» 6	3.30	44.0	37.5	6,5	0,00500
» 7	3,40	44,0	37.0	7,0	0.00490
» 8	3.60	43.5	37 0	6.5	0,00504
» 9	5.54	48,5	37,5	11,0	0,00506
» 10	6.00	47.8	36,0	11.8	0.00506
» 11	11,88	61.8	38.0	23,8	0,00499

Media generale: 1 cm³ permanganato di potassio $^N/_{10}$ = gr. 0.0049 di grasso.

N. B. — Le prime quattro percentuali in grasso si riferiscono a campioni scremati. le tre ultime a campioni ai quali fu aggiunta della crema.

Per aggiunte maggiori di crema, il grasso si ossida incompletamente se non si usano speciali precauzioni.

Il dosamento del grasso si farà dunque così: cm³ 5 di latte si portano a cm³ 500 con acqua e si prelevano poi cm³ 10. Questi, più cm³ 20 di acido solforico (1 : 5) si addizionano a goccia a goccia agitando di soluzione $^N/_{10}$ di permanganato tenendo il tutto fra 60° e 70° a b. m. fino a colorazione leggerissimamente rosea stabile per 10 minuti.

Identicamente si opera pel siero prelevandone 5 cm³ ecc. Il siero si prepara aggiungendo a 100 cm³ di latte 2 cm³ di acido acetico al 20 % e lasciando a b. m. bollente per dieci minuti per poi filtrarlo, dopo rapido raffreddamento, su filtro asciutto.

La differenza fra il numero di cm³ di permanganato occorsi pel latte e quello occorso pel siero, moltiplicata per 0.0049 dà la quantità di grasso contenuta in un centimetro cubico di latte onde moltiplicandola per 0.49 si ha subito la percentuale.

E' appena necessario avvertire che per ottenere dei buoni risultati occorre che l'intensità di colorazione alla fine dell'operazione d'ossidazione sia uguale pel latte e pel siero: ciò si otterrà

facilmente sospendendo dall'aggiungere permanganato quando dopo dieci minuti la colorazione rosea è appena appena visibile. Tanto più questa eguale intensità di colorazione è indispensabile quando si analizzino dei campioni di latte che non contengano (per scrematura o per annacquamento) che una percentuale in grasso minore di circa 1,30; in tal caso infatti ogni piccolo errore di lettura può portare a degli errori non trascurabili tanto che in questi casi, del resto ben rari, il metodo può dare risultati meno soddisfacenti.

Restava a ricercare su quali costituenti del siero il permanganato agisca da ossidante. A tal fine ho dosato il lattosio nel siero di diversi campioni di latte col reattivo cupro-potassico di Fehling ed ho inoltre fatto sul siero il saggio col permanganato nel modo dianzi detto. Anche in questo caso (come già pel grasso) ho notato sempre una proporzionalità fra la quantità di lattosio presente e il numero di cm^3 di permanganato ridotto. Inoltre ho sciolto in acqua del lattosio purissimo e secco ottenuto per ripetute cristallizzazioni dall'acqua a freddo, in quantità esattamente pesata ed ho portato a volume. La percentuale in lattosio di questa soluzione era quella media dello zucchero nel latte; la sottoposi al saggio col permanganato nelle precise condizioni che pel siero.

Risultò che l'equivalente in lattosio di 1 cm^3 di permanganato $^N/_{10}$ è a un di presso uguale sia operando sul siero di latte che sulla soluzione puramente acquosa:

cm^3 di permang. per 1 cm^3 siero	percent. lattosio nel siero (col reattivo di Fehling)	quantità lattosio ossidata da 1 cm^3 permang.
37	5.21	gr. 0,00141
36	5.00	0,00140
39	5.35	0.00138
39	5.36	0.00138
37	5.23	0.00142
35	4.90	0.00140
38	5.39	0.00142
34	4.80	0,00141
33	4,59	0,00139

Media generale: 1 cm^3 permanganato $^N/_{10}$ ossida di lattosio idrato gr. 0,001401.

Prove dirette sulla soluzione acquosa di lattosio.

N. 1	1 cm^3 permanganato	= gr.	0,00142	lattosio
» 2	» »	= »	0,00144	»
» 3	» »	= »	0,00149	»
» 4	» »	= »	0.00149	»
» 5	» »	= »	0.00148	»

Media generale: 1 cm^3 permanganato $^N/_{10}$ ossida di lattosio idrato gr. 0,001460.

Si può dunque dosare il lattosio $^0/_0$ nel siero moltiplicando il numero di cm^3 di permanganato $^N/_{10}$ occorsi per ossidarne un cm^3 nelle condizioni dette per 0,1401.

Da quanto ho riferito nella presente e nella precedente Nota. si deduce che il determinare su di un latte il doppio indice d'ossidazione, risulta utilissimo, inquantochè tosto si apprende se fu annacquato e scremato e la quantità di grasso e di zucchero che esso contiene.

Anche il coefficiente del grasso (0.49) e il coefficente del lattosio (0.1401) come già l'indice d'ossidazione del latte e del siero (43-45 e 36-38) furono determinati su latti della regione pavese.

Allo scopo di vedere come si comportano altri zuccheri col permanganato ho trattati colla soluzione decinormale di questo. il saccarosio e il glucosio purissimi sciolti in acqua, nelle stesse condizioni d'esperienza del lattosio, ed ho osservato che 1 cm^3 di permanganato $^N/_{10}$ ossida con molta approssimazione uguali quantità sia di lattosio che di saccarosio che di glucosio.

Pavia, Istituto di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università. 12 maggio 1910.

Sulla separazione degli acidi grassi liquidi (non saturi) dagli acidi grassi solidi (saturi) in miscugli di acidi grassi naturali e sui sali ammonici di alcuni acidi grassi.

Nota II di PIETRO FALCIOLA.

(Giunta il 21 marzo 1910).

In una nota precedente [1] ho dimostrato che era possibile effettuare la separazione dell'acido oleico dagli acidi palmitico e stearico come sali ammonici impiegando l'alcool ammoniacale; restava a vedersi se il metodo era applicabile alla separazione dell'acido oleico dai miscugli di acidi grassi complessi che si ottengono dai grassi comuni. Le esperienze che descriverò dimostrano che il processo, benchè non permetta una separazione rigorosa, si presta tuttavia più o meno bene anche nel caso di miscugli di acidi grassi provenienti da materie grasse naturali é fornisce risultati più soddisfacenti nel caso in cui gli acidi grassi che formano il miscuglio di separazione siano prevalentemente solidi.

Parecchie cause, difatti, rendono difficile la separazione degli acidi liquidi dai solidi. Prima di tutto è da notare la variazione di solubilità che possono subire i sali ammonici degli acidi solidi in presenza di quantità rilevante di sali ammonici di acidi liquidi. Fra i primi dobbiamo annoverare, oltre all'acido palmitico e stearico, gli acidi miristico, laurico, ecc. i cui gliceridi s'incontrano spesso nei grassi naturali e fra i secondi, oltre all'oleico, il linoleico, linolenico ecc. La solubilità del palmitato e dello stearato ammonici in alcool assoluto contenente oleato è certo maggiore di quella trovata dalle mie precedenti determinazioni di solubilità nel solo alcool ammoniacale.

Del resto, già in base alle solubilità dei tre diversi sali ammonici nell'alcool ammoniacale da me determinate, si può calcolare a qual grado di approssimazione si possa giungere con tale metodo di separazione. Operando su un miscuglio dei tre acidi grassi preparato come segue:

[1] Ib., Anno XL, p. II.

Gr. 5,00 . . . . acido oleico
» 2.50 . . . . » palmitico
» 2.50 . , ... » stearico

con 20 cm^3 di alcool assoluto e ammoniacale, a temperatura vicina allo 0° (facendo il raffreddamento in acqua e ghiaccio, che ho riconosciuto esser sufficiente, la temperatura risulta praticamente maggiore allo 0° di qualche grado) passerebbero:

Tutto l' oleato ammonico presente
Gr 0,1 di palmitato »
» 0,02 di stearato »

Lavando il precipitato sul filtro in diverse riprese con altri 20 cm^3 di alcool assoluto ammoniacale freddo passerebbero nel lavaggio al massimo ancora:

Gr. 0,1 di palmitato
» 0.2 di stearato

Insieme ai 5 gr. di acido oleico passerebbero quindi di acido palmitico e stearico quanto corrisponde a

Gr. (0.1 + 0.1) = 0,20 di palmitato ammonico
» (0,02 + 0.02) = 0,04 di stearato »
Totale 0,24

Quindi l'oleato proveniente dai 5 gr. di acido oleico del miscuglio conterrà circa gr. 0.24 di sali di acidi solidi e gli acidi liquidi: che si ottengono decomponendone i sali ammonici con acido cloridrico conterranno circa 4,8 % di acidi solidi.

Inoltre ho trovato, specialmente operando con miscugli di acidi grassi ricavati dai grassi naturali, che non si possono neppure ottenere degli acidi solidi del tutto privi di acidi liquidi l'oleato dunque ed i sali ammonici di acidi grassi non saturi (linoleato ecc.) aderiscono così intimamente ai sali ammonici degli acidi saturi che. anche con ripetuti lavaggi all'alcool ammoniacale non si possono totalmente asportare; (naturalmente con tali lavaggi si asportano nel frattempo, e passano nei sali ammonici degli acidi liquidi, porzioni sempre maggiori di stearato e specialmente di palmitato). Percò ho separato dei sali ammonici di acidi solidi che, decomposti con acido cloridrico, hanno messo in libertà degli acidi i quali, malgrado segnassero un'elevato punto di fusione,

contenevano traccie di acidi liquidi. Avviene adunque qualche cosa di analogo a quello che si verifica nel caso della separazione dei gliceridi per semplice cristallizzazione dalla benzina. etere ecc. il Lewkowitsch nota appunto l'impossibilità di ottenere per tal modo dei gliceridi esenti di oleina; i gliceridi a base di acido oleico « aderiscono ai gliceridi con tal tenacità, che il gliceride assorbe ancora iodo anche quando cristallizza conservando il medesimo punto di fusione » (¹).

Ecco come furono eseguite alcuno separazioni su miscuglio di acidi grassi liberati da un sego, avente:

Punto di fusione	48°,2
Numero di iodo	30°.1

1. *Separazione.* — Grammi 5,00 di acidi grassi vennero fusi ed aggiunti di 20 cm³ di alcool assoluto ammoniacale; il liquido limpido che si ottenne in seguito a riscaldamento, fu, a poco a poco, raffreddato agitando bene continuamente. Si ebbe così un magma di odore ammoniacale che fu tenuto per circa un'ora in ghiaccio fondente e poi filtrato rapidamente. La parte rimasta sul filtro fu lavata con 25 cm³ di alcool assoluto ammoniacale freddo, aggiunto in tante riprese di circa 5 cm³ ciascuna. I sali ammonici giallicci rimasti sul filtro furono trattati di nuovo con 25 cm³ di alcool ammoniacale freddo e poi filtrati.

In tal caso, decomposto con acido cloridrico l'oleato ammo nico (avutosi dopo il primo trattamento con i 20 cm³ di alcool ammoniacale) e dopo il lavaggio coi 25 cm³ di alcool ammoniacale) si ottennero acidi liquidi fondenti verso i + 14°.

Decomposti i sali ammonici degli acidi saturi ottenuti dopo il 2° ed ultimo trattamento con 25° cm³ di alcool ammoniacale si ebbe:

Acidi solidi —	punto fusione . .	+ 54°,5
	numero di iodo . .	8°.5

2. *Separazione.* — Gr. 5,00 di acidi liberi del detto sego vennero fusi e trattati a caldo con 15 cm³ di alcool assoluto ammoniacale; venne fatto raffreddare il tutto a poco a poco agitando bene. come sopra. filtrato e poi lavato con 5 cm³ di alcool ammo-

(¹) Pag. 554, Technologie et analyse des huiles, graisses et cires, 1906.

niacale freddo. La parte non filtrata fu raccolta e trattata con 10 cm³ di alcool ammoniacale freddo e dopo filtrazione e lavaggio eseguito con 10 cm³ di alcool assoluto ammoniacale pure freddo, si ebbero dai filtrati riuniti degli acidi liquidi fondenti verso i + 19°.

La massa dei sali degli acidi solidi fu ridisciolta ancora una volta in 10 cm³ di alcool ammoniacale caldo; raffreddando quindi e filtrando, si ottennero da ultimo degli acidi solidi con

Punto fusione	+ 55°
Numero di iodo.	7.2

3. *Separazione.* — Gr. 2,50 di acidi liberi del medesimo sego furono trattati con 10 cm³ di alcool assoluto ammoniacale *a temperatura ordinaria* e poi lavati sul filtro con 20 cm³ di alcool ammoniacale pure a temperatura ordinaria. Il filtrato fu conservato qualche ora in ghiaccio fondente. Si manifestò un lieve deposito che venne separato con rapida filtrazione e lavato sul filtro con 3 cm³ circa di alcool assoluto ammoniacale freddo. Si ottennero così degli acidi liquidi aventi per numero di iodo 65 e degli acidi solidi aventi:

Punto di fusione	56°
Numero di iodo	6,6

E' probabile che questa difficoltà di ottenere acidi solidi privi di acidi liquidi si verifichi anche nella separazione di acidi liberi dello strutto: infatti gr. 17,5 di acidi liberi di uno strutto trattati con 30 cm³ di alcool assoluto ammoniacale e lasciati qualche ora in ghiaccio fondente, dopo filtrazione e lavaggio con alcool assoluto ammoniacale freddo fornirono acidi solidi di punto di fusione 45°. Continuando più a lungo i lavaggi degli acidi solidi con alcool ammoniacale e freddo evidentemente si sarebbero ottenuti degli acidi solidi con punto di fusione più elevato. Su questo ritornerò in seguito desiderando verificare con più esaurienti ricerche se sia possibile istituire un definitivo *metodo di separazione* coi saponi ammonici, usando all'occorrenza altri solventi ed altre temperature.

E' noto del resto che un certo tenore in acidi non saturi (rivelato appunto dal numero di iodo) si riscontra anche negli acidi saturi separati mediante noti processi: ciò indica chiara-

mente che il problema della separazione netta degli acidi non saturi da quelli saturi non è affatto risolto.

A proposito della classica separazione mercè i saponi di piombo e l'etere proposta da Warrentrapp ed in seguito modificata da altri più o meno felicemente, il Lewkowitsch nel suo trattato (op. cit. pag. 557) dice: « La separazione non è quantitativa: è probabile che ripetendo l'estrazione dei sali di piombo nei quali predominano gli acidi saturi si possano ottenere, *qualche volta*, dei sali di piombo esenti di acidi non saturi ». Secondo un'analisi citata dall'autore, gli acidi grassi insolubili di un olio di lino che avevano un indice di iodo = 23,34, trattati di nuovo col metodo dei sali di piombo dimostrarono un numero di iodo = 19,2.

Fahrion [1] in una pubblicazione ove prende in esame e critica il metodo di Partheil e Feriè (basato sulla differente solubilità dei saponi di litio in alcool a 50°), dice di aver ottenuto con tal metodo da un sego il seguente risultato:

Acidi solidi	punto fusione . . .	50°
»	numero iodo . . .	5,2
Acidi liquidi	numero iodo . . .	67.5

In una serie di ricerche poi in cui opera la separazione col metodo ai sali di piombo, trova, a seconda delle varie condizioni di operazione, nel caso di un sego:

Acidi grassi solidi

Punto fusione	Numero di iodo
53°	12
53	11.5
53	10,6
53. 5	4.9
54. 5	8.2

Il numero di iodo determinato sugli acidi liquidi dà un valore assai probabilmente poco attendibile a motivo dell'alterazione che essi subiscono durante la decomposizione dei saponi ammonici con acido cloridrico, il conseguente riposo sul bagno maria per cacciar

(1) Mon. scientif. 1907.

l'alcool e promuovere la loro completa separazione alla superficie del liquido acquoso e. infine, per l'essiccamento in stufa dopo il quale appaiono più o meno arrossati.

Anche il Fahrion nella sua pubblicazione citata ha osservato che, mentre sembra utile determinare il punto di fusione e il numero di iodo degli acidi solidi (separati nel caso della separazione col metodo ai saponi di piombo), altrettanto utile non sembra la determinazione di detto punto di fusione e numero di iodo sugli acidi liquidi a motivo dell'alterazione per ossidazione che non si può evitare da parte di questi ultimi.

Del resto è noto cho nell'*analisi dei grassi* anche quando si opera a parità di condizioni si ottengono non raramente valori di una concordanza relativa: non sempre acidi (liquidi o solidi) separati, aventi egual punto di fusione, dimostrano ugual numero di iodo. Infine in alcune delle esperienze citate da Fahrion si trova che ad acidi solidi separati aventi punto di fusione 54°,5, corrisponde numero di iodo 8,2 e ad altri aventi punto di fusione 53°.5 corrisponde un numero di iodo = 4,9 mentre, a rigore, parrebbe più ammissibile l'opposto.

Da mia esperienza si ha ragione a credere che la separazione non è applicabile agli olî o almeno a qualsiasi olio; infatti, mentre operando su acidi liberi di olio di sesamo (gr. 5.00 di acidi: cm³ 15 di alcool ammoniacale, a freddo; lavaggio con 20 cm³ di alcool ammoniacale freddo) ho potuto separare sali ammonici di acidi liquidi, che dopo opportuna decomposizione con acido cloridrico, diedero la reazione di Baudoin e sali ammonici di acidi solidi che non la diedero, operando su 5.5 gr. di acidi liberi di puro olio di oliva e con 15 cm.³ di alcool ammoniacale a freddo, non rimasero sul filtro sali ammonici di acidi solidi essendo la piccola quantità di questi trascinata dall'eccesso di oleato.

*
* *

Sui sali ammonici di alcuni acidi grassi. — Siccome la letteratura chimica non contiene quasi notizie sopra i sali ammonici di altri acidi grassi, ho ritenuto non inutile preparare i sali ammonici dei seguenti acidi che accompagnano sempre, in quantità più o meno rilevanti, le materie grasse più comuni.

Linoleato ammonico. — Sul sale ammonico dell'acido lino-

leico non si hanno notizie. Data la facilità grandissima con cui tale acido si altera all'aria, ne ho preparato il sale facendo gorgogliare gas ammoniaca secca in soluzione eterea fredda di acido linoleico, in ambiente d'idrogeno. Si ottiene in queste condizioni un magma più o meno giallo-rossiccio a seconda che l'acido lino leico da cui si è partito è più o meno colorato. Lasciato in ambiente di ammoniaca e su calce, si ottiene, dopo alcuni giorni una sostanza che comincia a fondere fra i 57° e 58° ma che non è completamente fusa che a 75° trasformandosi in un liquido denso più o meno rossiccio. Dopo dieci giorni di riposo in ambiente secco di ammoniaca trovai all'analisi:

Teorico per sale neutro

	Ammoniaca %	Trovato
$C_{17}H_{31}COONH_4$	= 5,73	5.45

Anche l'acido puro assorbe man mano ammoniaca messo in presenza della medesima.

Il linoleato ha tutto l'aspetto di un sapone; si taglia bene col coltello; si rammollisce assai rapidamente all'aria colorandosi sempre più in rosso. Si scioglie facilmente in acqua dando però un liquido lattiginoso, colloidale che agitato dà luogo a formazione di abbondante spuma. E' solubilissimo in alcool metilico: l'alcool assoluto ammoniacale ne scioglie già a O° più del 35 %. E' difficilmente solubile in etere, facilmente in benzolo e acetone a caldo, in solfuro di carbonio, tetracloruro di carbonio e cloroformio a freddo.

Erucato ammonico. — L'ammoniaca gassosa e secca, gorgogliando in soluzione eterea di acido erucico origina un precipitato bianco, di consistenza pastosa che lasciato in ambiente di ammoniaca su calce per qualche giorno ha fornito all'analisi:

Calcolato come sale neutro

	Ammoniaca %	Trovato
$C_{22}H_{41}O_2NH_4$	= 4.78	4.8

Fonde tra i 70° e 77° e all'aria si conserva abbastanza bene; coll'acqua dà un liquido opalescente e agitato spumeggia. Solubile in alcool metilico ed etilico, poco solubile in etere, benzolo e clo-

roformio e pochissimo a freddo in solfuro e tetracloruro di carbonio e in acetone.

Laurato ammonico. — Il Wurtz [1] dice che i laurati alcalini si ottengono scaldando acido libero con soluzione di carbonati: cita il sale acido $NH_4C_{12}H_{23}O_2 - C_{12}H_{24}O_2$ che si forma quando si fa bollire la soluzione alcoolica del sale neutro.

Ho preparato il laurato neutro facendo passare una corrente di ammoniaca secca gassosa in una soluzione eterea di acido laurico; così operando ho ottenuto tosto la formazione di un bel precipitato bianco, che, evaporato l'etere, dopo un riposo di 5 giorni in ambiente di ammoniaca e su calce, mi ha dato all'analisi:

Calcolato per sale neutro

Ammoniaca %	Trovato
$C_{11}H_{23}COONH_4 = 7.8^0$	7,45

E' una sostanza bianca che fonde intorno ai 75° e conserva in parte l'odore caratteristico dell'acido libero: triturata in mortaio dà una polvere leggerissima. E' insolubile a freddo in acqua con formazione di schiuma e separazione di cristalli finissimi: a caldo si ha un liquido lattescente che divien limpido per aggiunta di ammoniaca. L'alcool assoluto a 7° ne scioglie circa 4,8 % mentre quello ammoniacale alla stessa temperatura ne scioglie 3.5 %. Dalla soluzione in alcool ammoniacale si separa per raffreddamento un sale che, conservato alquanto in ambiente secco di ammoniaca ha dato all'analisi:

Calcolato per sale neutro

Ammoniaca %	Trovato
7.8	7.8

Si scioglie in alcool metilico: dalla soluzione, per aggiunta di acqua si ottiene un precipitato abbondante. Si scioglie in benzolo a caldo, per raffreddamento si ottengono bei cristalli; in etere e acetone è pure poco solubile.

Miristato ammonico. — Il Wurtz cita alcuni miristati ma non parla di quello d'ammonio. Una corrente di gas ammoniaca secca passando attraverso alla soluzione eterea dell'acido miristico, ori-

[1] Dictionnaire I, 208.

gina tosto un'abbondante precipitato che, lasciato qualche giorno su calce in ambiente di ammoniaca, ha dato all'analisi:

Calcolato per sale neutro

Ammoniaca %	Trovato
$C_{13}H_{27}COONH_4$ = 7.05	6,88

E' una sostanza bianca che comincia a fondere verso i 75° e non è completamente fusa che intorno ai 90°: l'odore ricorda quello dell'acido: si scioglie poco in acqua e agitato con essa provoca la formazione di abbondante spuma. E' poco solubile a freddo in acetone e abbastanza a caldo; pochissimo solubile a freddo e a caldo in solfuro di carbonio; pochissimo a freddo nel tetracloruro di carbonio e in etere. Si scioglie abbastanza a caldo nel benzolo e nel cloroformio; è poco solubile in alcool metilico; più solubile in alcool etilico meglio a caldo.

Caprilato ammonico. — Facendo passare, col metodo consueto, ammoniaca gassosa e secca in acido caprilico, a poco a poco ho ottenuto una sostanza bianca, solida che, dopo qualche giorno di riposo in ambiente secco d'ammoniaca mi ha dato all'analisi:

Calcolato per sale neutro

Ammoniaca %	Trovato
$C_6H_{15}O_2NH_4$ 10.5	9.88

Fonde tra i 70° e gli 85°: all'aria tende ad assumere consistenza pastosa e a liquefarsi; a freddo coll'acqua origina un liquido torbido di odore pungente, caratteristico. Per raffreddamento dalla soluzione calda in benzolo si separano bei cristalli; in etere, solfuro di carbonio, tetracloruro di carbonio è difficilmente solubile: solubilissimo in alcool metilico, etilico e cloroformio.

Caproato d'ammonio. — (Dall'acido caproico normale per fermentazione). Il sale è già stato descritto e il Wurtz dice appunto che è cristallino e che si prepara facendo assorbire gas ammoniaca secca dall'acido caproico. L'ottenni col solito metodo di preparazione facendo passare ammoniaca gassosa e secca nell'acido puro: si produce riscaldamento del liquido e infine si ha una massa bianca che dopo alcuni giorni di riposo in ambiente ammoniacale secco ha dato all'analisi:

Calcolato per sale neutro

Ammoniaca $^0/_0$	Trovato
$C_6H_{11}O_2NH_4 = 12.78$	12,80

Crotonato ammonico. — Il Wurtz (¹) parla del comporta, mento di questo sale con sali di ferro, rame ecc. e accenna al sale ammonico dell'acido β-clorocrotonico. Preparai il crotonato col metodo solito impiegando ammoniaca gassosa e secca; questa attraversando la soluzione eterea dell'acido crotonico produce un precipitato finamente granulare che si separa bene al fondo del recipiente in cui si opera e che conservato su calce in ambiente di ammoniaca, mi ha dato all'analisi dopo qualche giorno:

Calcolato per sale neutro

Ammoniaca $^0/_0$	Trovato
$C_3H_4COONH_4 = 16.5$	15,95

I cristalli bianchi fondono tra i 105°-115° e sono solubilissimi a freddo in acqua, alcool metilico ed etilico: sono pochissimo solubili in etere, solfuro e tetracloruro di carbonio, benzolo e acetone.

Butirrato ammonico. — Il Wurtz (²) dice a proposito dei butirrati che sono solubili in acqua e che quello ammonico è deliquescente: Chevreul accenna solo al modo di preparazione. Si prepara facilmente col metodo consueto: l'ammoniaca gassosa e secca gorgogliando in acido butirrico puro (non disciolto in etere), dà luogo per un certo tempo alla formazione di fumi bianchi mentre il liquido si riscalda trasformandosi in un magma prima e poi in una sostanza bianca solida di aspetto quasi cristallino. Dopo un giorno di riposo su calce ed in ambiente di ammoniaca ottenni all'analisi:

Calcolato per sale neutro

Ammoniaca $^0/_0$	Trovato
$C_3H_7COONH_4 = 16,1$	15.65

E' estremamente deliquescente all'aria e presto si trasforma in un liquido denso e chiaro: dopo un giorno di esposizione all'aria si trova che il $^0/_0$ di ammoniaca è solo 13.9.

(¹) Op. cit.
(²) Op. cit.

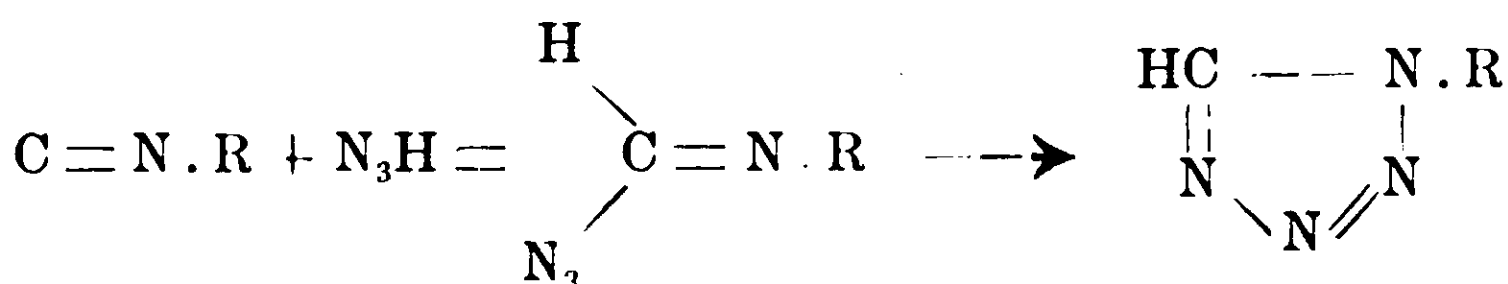
Fonde fra i 70° e gli 85°, è difficilmente solubile in solfuro di carbonio, etere. acetone benzolo; è solubilissimo in alcool etilico, metilico e cloroformio.

Azione dell'acido azotidrico su alcuni acidi della serie acetilenica. Sintesi dei derivati dell'osotriazolo.

Nota di E. OLIVERI-MANDALA' e A. COPPOLA.

(*Giunta il 21 aprile 1910*).

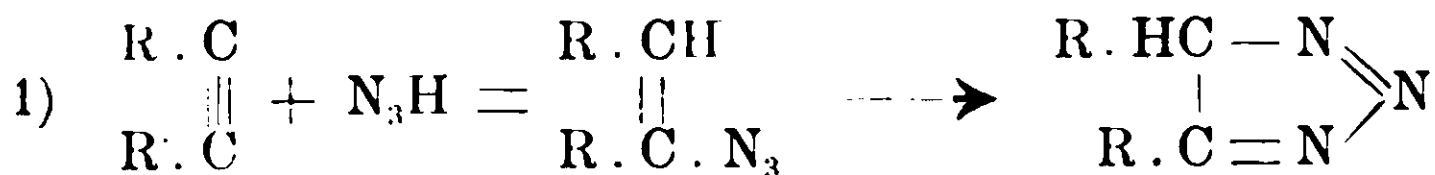
In una nota precedente uno di noi [1] ha dimostrato che l'acido azotidrico si condensa con le carbilamine in derivati del tetrazolo:

$$C = N.R + N_3H = \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ C = N.R \\ \diagup \\ N_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HC \text{---} N.R \\ \| \quad\quad | \\ N \diagdown_{N} \diagup\!\!\diagup N \end{matrix}$$

Era perciò prevedibile, che. quest'acido si fosse addizionato anche ai composti acetilenici: tanto più che l'etere fenilico dell'acido azotidrico, la diazobenzolimide, si condensa facilmente con svariate sostanze: etere acetico, acetoacetico, propionico, malonico, cianuro di benzile. etere cianacetico ecc. [2]

Ed infatti l'esperienza ha confermato le nostre previsioni: in quanto che l'acido azotidrico si è condensato con gli acidi propargilico, acetilen-dicarbonico e fenil-propiolico, e da tutti abbiamo ottenuto i corrispondenti derivati dall'osotriazolo.

Teoreticamente sono possibili i due seguenti casi:

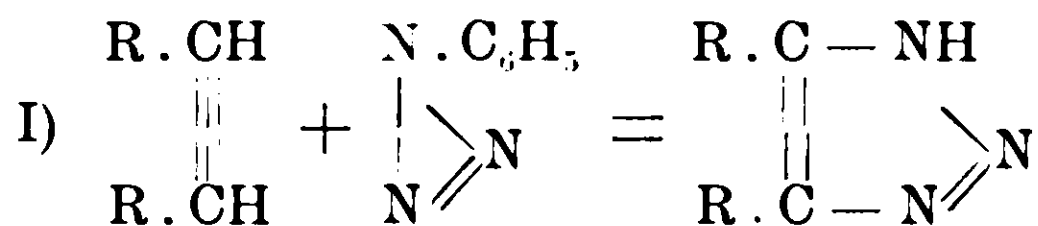
O l'acido azotidrico, come gli idracidi, si addiziona in un primo tempo ai composti acetilenici e l'azide così formata si condensa poi intramolecolarmente secondo lo schema seguente:

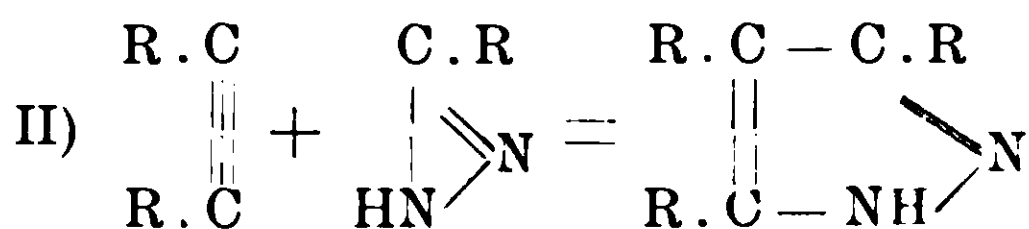
$$1) \quad \begin{matrix} R.C \\ \||| \\ R'.C \end{matrix} + N_3H = \begin{matrix} R.CH \\ \| \\ R.C.N_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R.HC - N \diagdown \\ | \quad\quad\quad \rangle N \\ R.C = N \diagup \end{matrix}$$

(1) Oliveri, Atti della R. Accademia dei Lincei, vol. 14, serie 5., fasc. 4. pag. 228.

(2) Cfr. Otto Dimrot., Berichte 35, 1029. Ann. der Chem., 335, 1. e seg.

(3) Journ., prak. Chem., 48, 94: 1893.

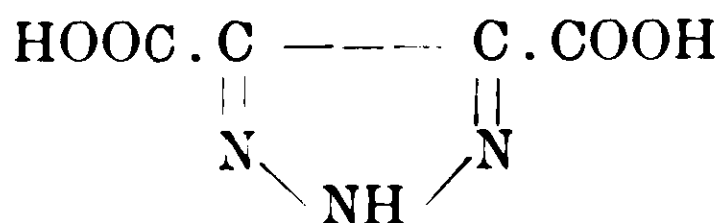
o che avvenga una condensazione analoga a quella con la quale A. Michael [3] e Michael, Luehn o Highfee [1] dagli eteri fenil-propiolico ed acetilendicarbonico e diazobenzolimide passarono ai corrispondenti triazoli.

$$\text{I)}\quad \begin{array}{c} R.CH \\ \parallel \\ R.CH \end{array} + \begin{array}{l} N.C_6H_5 \\ \mid \; \searrow N \\ N \nearrow \end{array} = \begin{array}{l} R.C - NH \\ \parallel \quad\quad \searrow N \\ R.C - N \nearrow \end{array}$$

una reazione che troverebbe la sua analogia nelle condensazioni dei diazoidrocarburi grassi ai legami acetilenici, da cui si ottengono i derivati del pirazolo [2].

$$\text{II)}\quad \begin{array}{c} R.C \\ \equiv \\ R.C \end{array} + \begin{array}{l} C.R \\ \mid \; \searrow N \\ HN \nearrow \end{array} = \begin{array}{l} R.C - C.R \\ \parallel \quad\quad \searrow N \\ R.C - NH \nearrow \end{array}$$

Ora poichè dalla condensazione dell'acido azotidrico con l'acido acetilendicarbonico si è ottenuto un acido triazol-dicarbonico, identico a quello preparato da Bladin e che per eterificazione con il diazometano ha fornito un etere trimetilico, in cui uno dei metili è attaccato indubbiamente all'azoto, perchè con potassa fornisce metil-ammina, è da conchiudere che la condensazione è avvenuta secondo lo schema II, a meno che non si vogliano considerare le due formule sopra scritte come tautomere. In tal caso le due sostanze risulterebbero identiche e la condensazione si può interpretare egualmente bene con ambedue gli schemi.

PARTE SPERIMENTALE

Acido osotriazol-dicarbonico.

$$\begin{array}{l} HOOC.C \;\text{———}\; C.COOH \\ \quad\quad\;\; \parallel \quad\quad\quad\;\; \parallel \\ \quad\quad\;\; N \searrow \;\; NH \;\; \swarrow N \end{array}$$

Gr. 5 di acido acetilen-dicarbonico [3] sciolti in etere furono addizionati ad una soluzione eterea ugualmente concentrata di acido

(1) Am. Chem. Journ., *20*, 392; 1898.

(2) Buchner e Fritsch, Berichte, *26*, 256; 1893 e seg.; Buchner., Berichte, *22*, 842; 1889.

(3) Preparato assieme all'acido propiolico secondo le indicazioni di Perkin Journ. Chem. Soc., *91*, 834; 1907.

azotidrico in grande eccesso. Sembra che a freddo la condensazione non abbia luogo o per lo meno essa avvenga molto lentamente: se si riscalda invece per poco tempo (circa un quarto di ora) a b. m. alla temperatura di 45-50° in un recipiente di vetro a pressione, si deposita una sostanza bianca polverosa che tapezza completamente le pareti della boccia. La sostanza lavata con etere fonde a 96°. Cristallizzata dall'acido cloridrico acquoso o meglio sciolta in acqua ove è discretamente solubile, e precipitata con acido cloridrico fonde a 99°.

Essa è identica all'acido osotriazol-dicarbonico preparato quasi contemporaneamente da Bladin [1] e da Zincke [2] per ossidazione con permanganato potassico rispettivamente dell'azimido-toluolo e dell'acido azimido-benzoico.

L'acido seccato a 115° diede all'analisi i seguenti numeri:

Gr. 0,1129 di sostanza fornirono cc 25,4 di N a 14° e 764 mm.

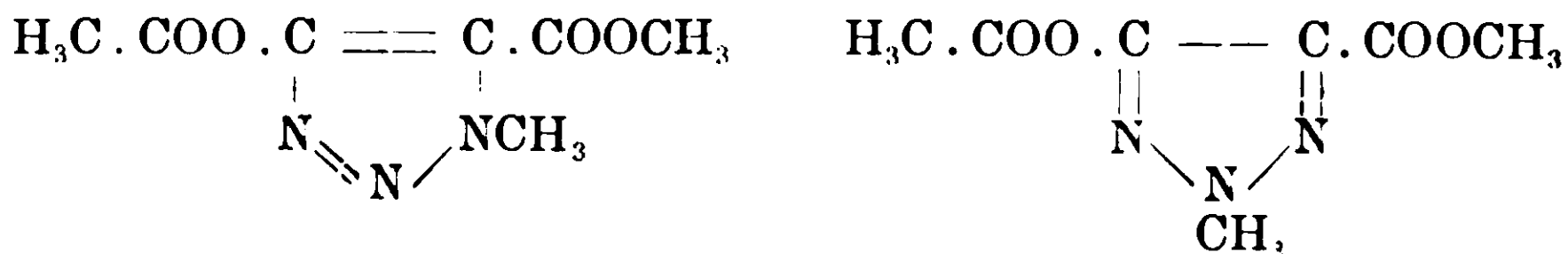
Su 100 parti: calcolato per $C_4H_3O_4N_3$: N 26,78; trovato: 26,80.

Etere dimetilico dell'acido N-metil-osotriazol-dicarbonico.

Questo etere fu preparato per eterificazione di gr. 2 di acido (1 mol.) con tre molecole di diazometano svolto da cc. 8 di nitrosometiluretano. Terminato lo sviluppo gassoso si evapora l'etere. Rimane in questo modo un olio di odoro aggradevole. Per aggiunta di qualche goccia d'acqua e per forte fregamento si solidifica tosto in una massa cristallina lievemente colorata in giallo. La sostanza è solubile a freddo in etere, poco solubile in acqua e alcool. Essa si può cristallizzare dall'etere di petrolio. E' più conveniente però di sciogliere la sostanza a caldo in etere essendo necessaria una grande quantità di solvente per cristallizzarla e riprecipitarla poi con etere di petrolio. L'etere comincia a fondere a 55° ed a 60° è completamente fuso. Bollito con una soluzione acquosa concentrata di alcali sviluppa metil-ammina, una prova che la sostanza contiene il gruppo $N.CH_3$. Per l'etere in parola, data la facile mobilità dell'idrogeno immidico nel nucleo del triazolo, possono prendersi in considerazione le due seguenti formule isomere:

(1) Berichte, *26*, 545 e 2736; 1893.
(2) Ann. Chem. Pharm., *291*, 341; 1896.

$$H_3C.COO.C = C.COOCH_3 \quad | \quad | \quad N \equiv N - NCH_3$$

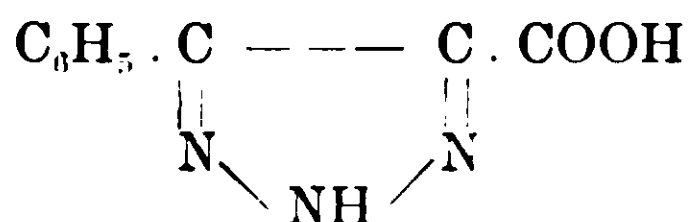
$$H_3C.COO.C - C.COOCH_3 \quad || \quad || \quad N - N(CH_3) - N$$

All'analisi:

1. gr. 0.1732 di sostanza fornirono cc. 31 di N a 14. e 760mm.

2. gr. 0,2720 di sostanza diedero gr. 0,1172 di H_2O e gr. 0.4207 di CO_2. Su 100 parti:

Calcolato per $C_7H_9O_4N_3$		Trovato I	Trovato II
C	42,11	42,18	—
H	4,52	4.78	—
N	21.10	—	20.89

Acido C-fenil-osotriazol-carbonico.

$$C_6H_5.C - C.COOH \quad || \quad || \quad N - NH - N$$

Gr. 10 di acido fenil-propiolico sciolti in etere furono fatti reagire in un modo analogo con una soluzione eterea concentrata di acido azotidrico in grande eccesso. La reazione avviene molto lentamente e fa ricordare l'addizione degli idracidi, specialmente dell'acido cloridrico, che tanta analogia mostra con l'acido azotidrico, agli acidi acetilen-carbonici.

Infatti, mentre l'acido cloridrico, come l'acido azotidrico, si addiziona molto facilmente all'acido acetilen-carbonico e propargilico, esso invece si condensa con l'acido fenil-propiolico dopo una settimana (1). Ed analogamente mettendo a reagire l'acido azotidrico e l'acido fenil-propiolico a b. m. alla temperatura di 45-50, in una piccola boccia a pressione, dopo sei giorni di riscaldamento si riesce a condensare solamente circa 7/10 della quantità di acido fenil propiolico impiegato.

Dopo questo tempo le pareti del recipiente si trovano rivestite di una sostanza bianca cristallina che è il prodotto della reazione.

(1) Michael, Pendleton, Journ. Prak. Chem. [3], *40*, 65.

L'acido C-fenil-osotriazol-carbonico fonde a 205-206 decomponendosi in CO_2 e feniltriazolo. Anche i carboacidi degli altri nuclei ciclici azotati (pirrolo, pirazolo, pirro-diazolo) eliminano con eguale facilità CO_2 dal carbossile. il quale si trova, come in questo caso, vicino al radicale fenilico. La sostanza è insolubile in acqua, poco solubile in alcool. insolubile in etere, benzolo, etere di petrolio. Si scioglie negli alcali e riprecipita per aggiunta di acidi forti in polvere bianca amorfa.

Cristallizza dall'alcool acquoso. All'analisi ha dato numeri concordanti con la formula $C_9H_7O_2N_3 + {}^1/_2 H_2O$. Non si riesce però in alcun modo a disidratare l'acido, nè su acido solforico nel vuoto nè riscaldando in corrente di aria secca a 130°. Verso 140° comincia a disidratarsi; nello stesso tempo però perde lentamente CO_2. Infatti sulle pareti fredde del tubo in cui era posta la navicella con la sostanza a seccare si osservarono dopo tre ore di riscaldamento degli aghetti bianchi che al punto di fusione furono identificati per fenil-triazolo.

All'analisi:

1. gr. 0,1537 di sostanza fornirono gr. 0;3074 di CO_2 e gr. 0.0514 di H_2O.

2. gr. 0,1453 di sostanza fornirono gr. 0.2887 di CO_2 e gr. 0.0503 di H_2O.

3. gr. 0.1582 di sostanza diedero cc. 29,4 di N a 16° e 760 mm.

Ed in 100 parti:

Calcolato per $C_9H_7O_2N_3 + {}^1/_2 H_2O$		Trovato		
		I	II	III
C	54,54	54.21	54,52	—
H	4,21	3,85	3.72	—
N	21,21	—	—	21,56

Sale di bario — Si ottiene nel miglior modo sciogliendo l'acido in una soluzione acquosa diluita di ammoniaca e aggiungendoci cloruro di bario.

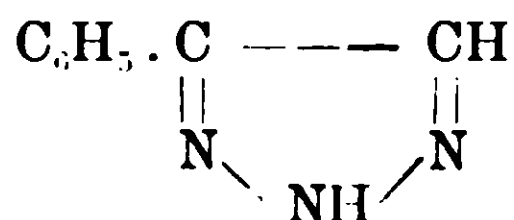
Precipita dopo un po' di tempo il sale di bario corrispondente il quale cristallizza con due molecole di acqua che perde per lungo stare nel vuoto su acido solforico.

gr. 0,2540 di sostanza perdettero gr. 0.0155 di acqua.

gr. 0,2751 di sostanza fornirono gr. 0,1154 di $BaSO_4$. In 100 parti:

Calcolato per $(C_9H_6O_2N_3)_2$ Ba + $2H_2O$		Trovato	
H_2O	6,58	6,10	—
Ba	24,80	—	24,64

C-Fenil-osotriazolo.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 . C & --- & CH \\ \| & & \| \\ N & & N \\ & \diagdown NH \diagup & \end{array}$$

Gr. 1,5 di acido fenil-osotriazol-carbonico furono riscaldati in un tubo d'assaggio immerso in un bagno ad olio alla temperatura di 210-215.

Terminato lo sviluppo di anidride carbonica la massa fusa solidificò di nuovo per raffreddamento. Una parte del fenil-triazolo sublimò in piccoli aghi bianchi sulle pareti fredde del tubo. La sostanza è insolubile in acqua, etere acetico, poco solubile a freddo in benzolo, discretamente a caldo. Cristallizza dall'alcool acquoso o anche dal benzolo, in squamette soffici, di color madreperlaceo le quali fondono a 143-145.

Una determinazione di azoto ha dato:

gr. 0,1541 di sostanza svolsero cc. 38,8 di N a 17° e 759 mm.

Calcolato per $C_8H_7N_3$: N 28,95; trovato: N 28,93

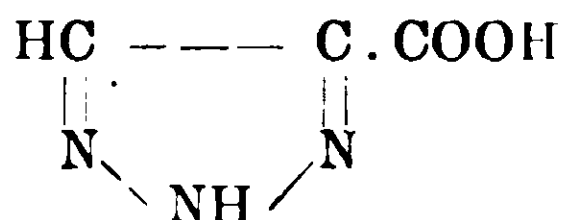
Il fenil-triazolo ha proprietà tanto basiche che acide: e pertanto dà un sale di argento, si scioglie negli alcali diluiti, precipitando poi per aggiunta di acidi, e forma con l'acido cloridrico e con l'acido cloroplatinico i sali corrispondenti.

Il cloruro $C_8H_7N_3$ HCl si precipita sotto forma di polvere bianca cristallina quando si fa passare acido cloridrico gassoso in una soluzione eterea del fenil-triazolo. Esso è insolubile in acqua fredda. A caldo vi si scioglie e si decompone rapidamente. Fonde intorno ai 140°.

Gr. 0,2125 di sostanza diedero gr. 0,1638 di AgCl corrispondente a gr. 0,0409 di Cl. In 100 parti:

Calcolato: Cl 19,71; trovato: Cl 19,24.

Acido osotriazol-carbonico.

```
HC ——— C.COOH
||      ||
N\     /N
   \NH/
```

E' stato preparato come il precedente. La separazione di quest'acido dalla soluzione eterea avviene dopo circa 20 minuti di riscaldamento. Cristallizzato dall'acqua fonde a 219°. E' insolubile in etere, acetone e cloroformio. L'acido osotriazol-carbonico è stato estesamente descritto da Pechmann ([1]) che per il primo lo preparò per ossidazione dell'acido amido-n-fenil-osotriazolcarbonico con permanganato potassico e da Zincke ([2]) che l'ottenne per azione della liscivia di soda sul tricloroacetil-pirro (a, b) diazolo.

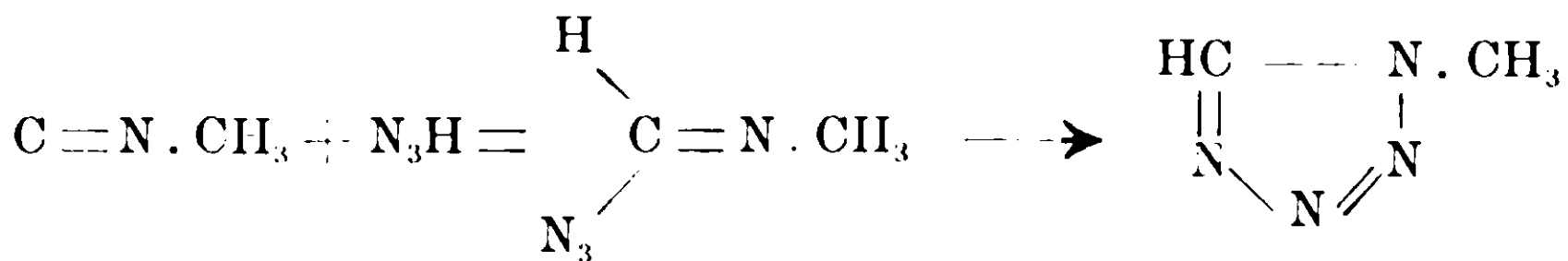
Infine O. Dimroth ([3]) lo preparò ossidando l'acido amino-fenil-1, 3-triazol-5-carbonico e ne dimostrò l'identità con quelli preparati da Pechmann e da Zincke, i quali prima venivano ritenuti come isomeri.

Azione dell'acido azotidrico sulle carbilammine.

Nota II di E. OLIVERI-MANDALA' e B. ALAGNA

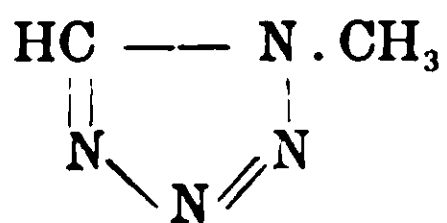
(Giunta il 21 aprile 1910).

In una Nota precedente, uno di noi ([1]) ha dimostrato che l'acido azotidrico si addiziona alla metil-carbilammina formando attraverso l'azide corrispondente, l'N-metil-tetrazolo:

$$C{=}N.CH_3 + N_3H = \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ C{=}N.CH_3 \\ \diagup \\ N_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HC \text{ --- } N.CH_3 \\ \| \qquad\quad | \\ N \diagdown \ \diagup\!\!\diagup N \\ N \end{matrix}$$

Questa reazione è d'indole generale per gli isonitrilli: dall'etil e dalla fenil-carbilammina, infatti, abbiamo ottenuto, nelle stesse condizioni di esperienza, i corrispondenti derivati del tetrazolo.

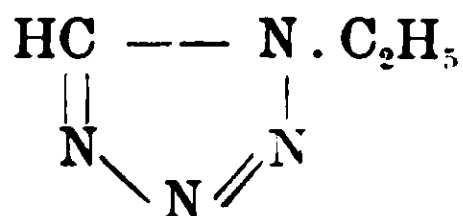
([1]) Ann. der Chem., *262*, 317, 1891.
([2]) Ann. der Chem., *311*, 317, 1900.
([3]) Berichte, *35*, 1044, 1902.
([1]) Oliveri, R. Accademia dei Lincei, vol. XIX, serie V, fasc. 1° pag. 228.

N-metil-tetrazolo

```
HC —— N.CH3
||      |
N\     //N
   \ N //
```

Questa sostanza è stata estesamente descritta nella precedente comunicazione. Essa ha proprietà basiche debolissime. Il cloridrato, che si precipita in begli aghetti prismatici quando una corrente di acido cloridrico secco si fa passare attraverso una soluzione eterea della base, esposto all'aria assorbe umidità, decomponendosi rapidamente.

Nemmeno con l'acido cloroplatinico e con l'acido picrico si ottengono dei sali.

N-etil-tetrazolo

```
HC —— N.C2H5
||      |
N\     //N
   \ N //
```

La reazione fra l'etil-carbilammina e l'acido azotidrico si compie con più energia di quello che non avvenga con la metil-carbilammina.

Lasciando a reagire soluzioni eteree concentrate di isonitrile e di acido azotidrico in grande eccesso (gr. 10 di isonitrile in 50 cc. di etere) dopo un po' di tempo l'etere entra in ebollizione. Bisogna perciò adoperare dei piccoli fiaschi di vetro a pressione o meglio lavorare con soluzioni meno concentrate. In tal caso l'addizione dell'acido azotidrico alla carbilammina avviene molto lentamente e si può accelerare la reazione riscaldando a b. m. per qualche ora.

Terminata la reazione si distilla a b. m. l'eccesso di acido azotidrico e l'etere, ed un po' di carbilammina rimasta incombinata. Rimane così un liquido lievemente colorato, il quale, distillato nel vuoto a pressione fortemente ridotta, passa completamente fra 145°-156°.

Per rettificazione l'etil-tetrazolo distilla a 155-156° alla pressione di 14 mm.

All'analisi:

1) gr. 0.1025 di sostanza diedero gr. 0,136 di CO_2 e gr. 0 0497 di H_2O.

2) gr. 0,0509 di sostanza fornirono cc. 24,6 di N a 15° e 765 mm. su 100 parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_3H_6N_4$
C	36.20	—	36.73
H	4.43	—	4.08
N		56,64	57.14

L'etil-tetrazolo è un liquido molto solubile in acqua, alcool, etere, benzolo; poco solubile in etere acetico, insolubile nell'etere di petrolio.

A differenza dell'omologo inferiore esso forma con l'acido cloroplatinico un sale stabile.

Il cloroplatinato si precipita in polvere giallo-canarino per aggiunta di cloruro di platino alla soluzione cloridrica alcoolica della base.

La sostanza seccata a 160° non diminuisce di peso. Al di sopra di questa temperatura si decompone rapidamente senza fondere e annerisce.

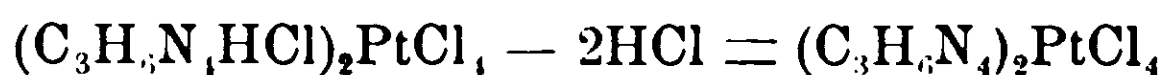
1) gr. 0.2007 di sostanza seccata all'aria diedero gr. 0,0734 di Pt.

2) gr. 0,1336 di sostanza seccata all'aria diedero gr. 0,0490 di Pt.

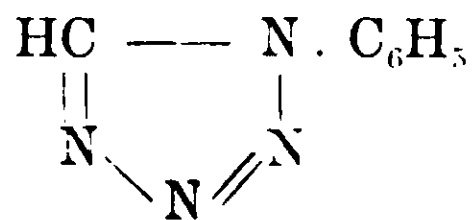
	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $(C_3H_6N_4)_2PtCl_4$
Pt %	36,70	36.88	36.58

E' da notare che questo cloroplatinato corrisponde nella composizione ai tetracloroplatinati del pirazolo e del pirrodiazolo (triazolo), i quali, come è noto, formansi con la reazione di Anderson-Balbiano, facendo cioè bollire la soluzione acquosa dei cloroplatinati corrispondenti.

Nel caso nostro è da ammettersi che l'eliminazione di acido cloridrico sia avvenuta nel momento della formazione del cloroplatinato:

$$(C_3H_6N_4HCl)_2PtCl_4 - 2HCl = (C_3H_6N_4)_2PtCl_4$$

il che è di accordo con le deboli proprietà basiche degli n-derivati del tetrazolo.

N-fenil-tetrazolo

```
HC —— N . C6H5
||     |
N      N
  \  //
    N
```

Il fenil-isonitrile necessario fu ottenuto seguendo le indicazioni di Nef (1). La preparazione di questa sostanza non è altro che una modificazione del classico metodo di Hofmann. Il fenilisonitrile, purificato per distillazione nel vuoto, fu messo subito a reagire con una soluzione eterea concentrata di acido azotidrico. Dopo una notte di riposo oltre all'odore ributtante della carbilammina si avvertì un odore aromatico che ricorda molto da vicino quello del nitribenzolo Per evaporazione dell'etere rimangono lunghi aghi costituiti dal prodotto della reazione, impregnati di un olio rosso bruno che contiene ancora fenil-carbilammina inalterata.

Per aggiunta di acqua si separano tre strati: uno strato inferiore costituito dall'isonitrile, uno strato intermedio costituito dall'acqua ed uno inferiore che subito solidifica in una massa cristallina. Questi cristalli spremuti su lastra porosa si purificano nel miglior modo sciogliendoli in alcool e riprecipitandoli con acqua.

Questo fenil-tetrazolo (N-fenilpirro-α,-ββ'-triazolo) è stato per la prima volta preparato da Freund e Paradies (2) per ossidazione con acido cromico in soluzione acetica del fenil-mercapto tetrazolo.

La sostanza fonde a 65-66°.

Una determinazione di azoto ha dato i seguenti numeri:

Gr. 0,0772 di sostanza fornirono cc. 25,2 di N a 14° e 759 mm. su 100 parti.

Calcolato per $C_7H_6N_4$: N 38,36; Trovato: N 38,08.

(1) Ann. der Chem., *270*, 274, 1892.
(2) Berichte *34*, 3120, 1901.

Il sistema ternario rame-antimonio-bismuto.

Nota di N. PARRAVANO e E. VIVIANI.

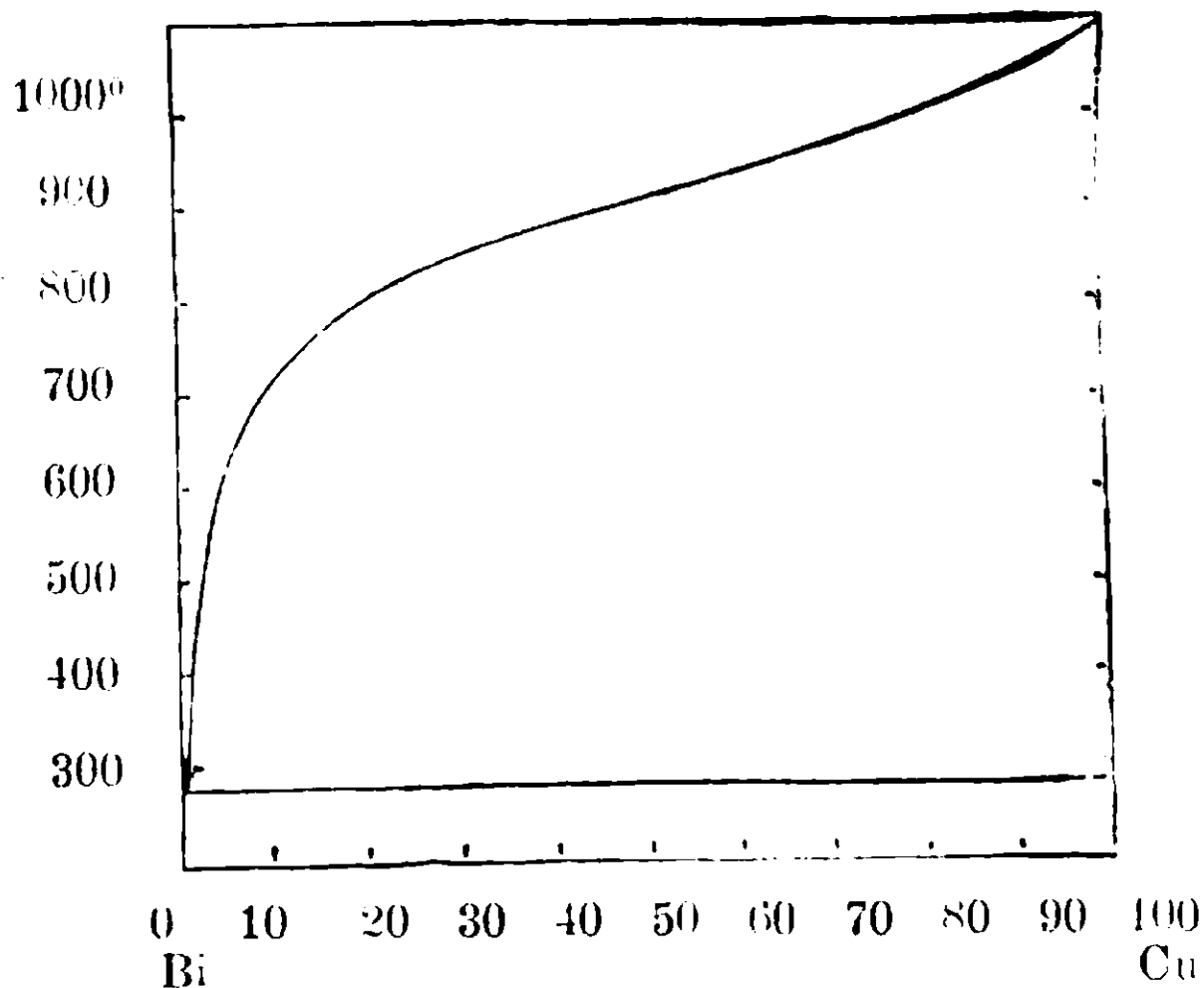
(Giunta il 2 marzo 1910).

Le leghe ternarie di rame, antimonio e bismuto non sono state finora oggetto di ricerche; sono invece state studiate le leghe binarie di rame-antimonio, rame-bismuto, antimonio-bismuto, che costituiscono i tre sistemi binari che contengono al limite il ternario rame, antimonio, bismuto. I diagrammi di stato dei tre sistemi binarii non sono però noti tutti e tre con la precisione che è necessaria per lo studio del sistema ternario, e noi abbiamo dovuto perciò eseguire delle esperienze per completare la conoscenza di essi prima di passare allo studio di questo.

Incominceremo quindi con l'esporre le esperienze riguardanti i sistemi binari, per descrivere poi quelle sul sistema ternario.

Sistemi binari.

Del sistema rame-bismuto si sono occupati Roland-Gosselin [1], Heycock e Neville [2], e recentemente Jeromin [3], il quale ha stabilito per esso il diagramma riprodotto nella fig. 1. Il rame si

FIG. 8.

(1) Bull. Soc. d'Encoura. [5] *1* 1310 (1896).
(2) Phil. Trans., *189* A., *25* (1897).
(3) Z. f. An. Ch. *55*, 412 (1907).

separa primariamente da quasi tutte le leghe. Manca il ramo corrispondente alla separazione primaria del bismuto, e l'eutettico coincide quasi col bismuto puro. Questo sistema si comporta per ciò in modo molto semplice e non aveva quindi bisogno di ulteriori ricerche da parte nostra.

Le leghe di antimonio e bismuto sono state studiate da Gautier [1], da Charpy [2], e recentemente da Hüttner e Tammann [3]. Questi ultimi autori hanno stabilito il diagramma che è riprodotto nella fig. 2.

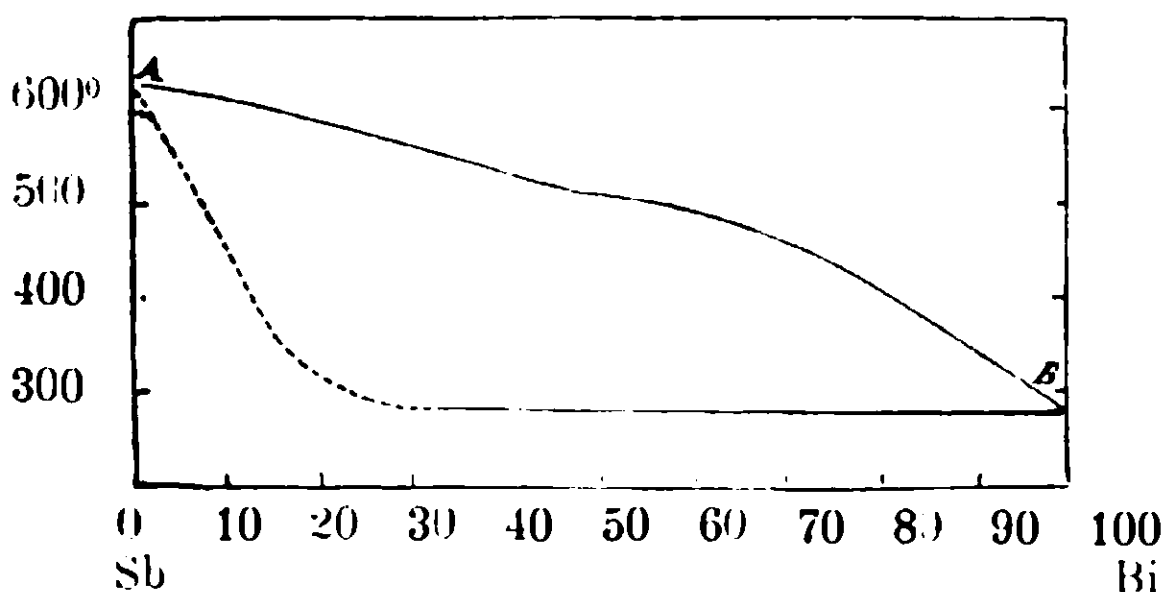



FIG. 2.

L'antimonio scioglie il bismuto allo stato solido fino alla proporzione di circa il 30 %, e le leghe contenute in questo campo di concentrazione solidificano completamente in un intervallo di temperatura. Invece le leghe che contengono più del 30 % di Bi, dopo un intervallo di cristallizzazione, presentano tutte in corrispondenza del punto di fusione del bismuto un arresto, la durata del quale cresce col crescere del contenuto in Bi.

Il diagramma di H. e T. rappresenta però l'andamento della cristallizzazione nelle condizioni ordinarie di raffreddamento, e quindi non si può dire fino a che punto esso corrisponda a stati veri di equilibrio. Resta ancora a stabilirsi se, in condizioni diverse di raffreddamento, antimonio e bismuto sian capaci di dare una serie continua di cristalli misti. Per decidere questo abbiamo preparate delle leghe con un contenuto di Bi variabile dal 50 all'80 % e le abbiamo mantenute in un forno elettrico a resistenza di nichel ad una temperatura di circa 330° per un tempo variabile dai

[1] Contrib. à l'étude des alliages. Paris, 1901, pag. 114.
[2] Contrib. à l'étude des alliages. Paris, 1901, pag. 138.
[3] Z. f. An. Ch. *44*, 131 (1905).

cinque ai dieci giorni. Si cercava a questo modo di far compiere la diffusione del bismuto nei cristalli misti ricchi di antimonio. Le leghe così preparate sono state esaminate al microscopio dopo averle attaccate con una soluzione di cloruro di rame ammoniacale. Esse presentano un aspetto quasi del tutto omogeneo; la diffusione cioè ha avuto modo di compiersi, ed esse son costituite nella quasi totalità della loro massa da una unica soluzione solida.

La fig. 1 (Tavola I) — dove non è diversamente indicato l'ingrandimento è sempre di 62 diametri — rappresenta una lega all'80 % di bismuto lasciata solidificare nelle condizioni ordinarie di raffreddamento; la fig. 2 (Tavola I) rappresenta invece la struttura della stessa lega esposta dieci giorni a una temperatura di 320°-330°. Nel primo caso si vedono nella lega due costituenti, i cristalli misti chiari ricchi di antimonio, e i cristalli misti oscuri ricchi di bismuto; nel secondo caso invece uno dei componenti è quasi completamente scomparso, e la lega risulta quasi tutta costituita da una sola soluzione solida.

Queste esperienze perciò portano a concludere che antimonio e bismuto formano una serie continua di cristalli misti, e che quindi con una sufficiente lentezza di raffreddamento sparirebbero nel diagramma di H. e T. gli arresti alla temperatura di fusione del bismuto.

Più complicato dei due diagrammi sopra ricordati è quello delle leghe di rame e antimonio. Queste sono state studiate da Le Chatelier [1], Charpy [2], Stead [3], e Baikow [4], il quale ultimo ne ha descritto il diagramma di stato. Però il diagramma del Baikow non è completo; mancano in esso alcune indicazioni che sono fra quelle che maggiormente interessano nel caso nostro. Le esperienze di detto autore si estendono da leghe al 90 % fino a leghe al 30 % di antimonio: egli ha lasciato indeciso se Sb si separa puro lungo AB (fig. 3) e quindi l'orizzontale eutettica si prolunga fino ad incontrare la composizione dell'Sb puro, come anche se Cu si separa puro lungo FE e quindi anche l'altro eutettico si

(1) C. R., *120*, 835.
(2) C. R., *124*, 957.
(3) J. Soc. Chem. Ind., *17*, 1111.
(4) Giornale della Soc. russa di chim.-fisica, *36*, 111.

annulla al Cu puro. Egli perciò ha soltanto tratteggiate nel suo diagramma queste due orizzontali eutettiche.

Era quindi interessante per noi il decidere se l'antimonio e il rame cristallizzano puri o sotto forma di cristalli misti. perchè in quest'ultima eventualità avremmo dovuto prendere in considerazione anche la possibilità di formazione di cristalli misti ternari di rame antimonio e bismuto.

Nel diagramma del Baikow manca pure la curva che dà la composizione delle soluzioni solide in equilibrio con le leghe fuse lungo la DE.

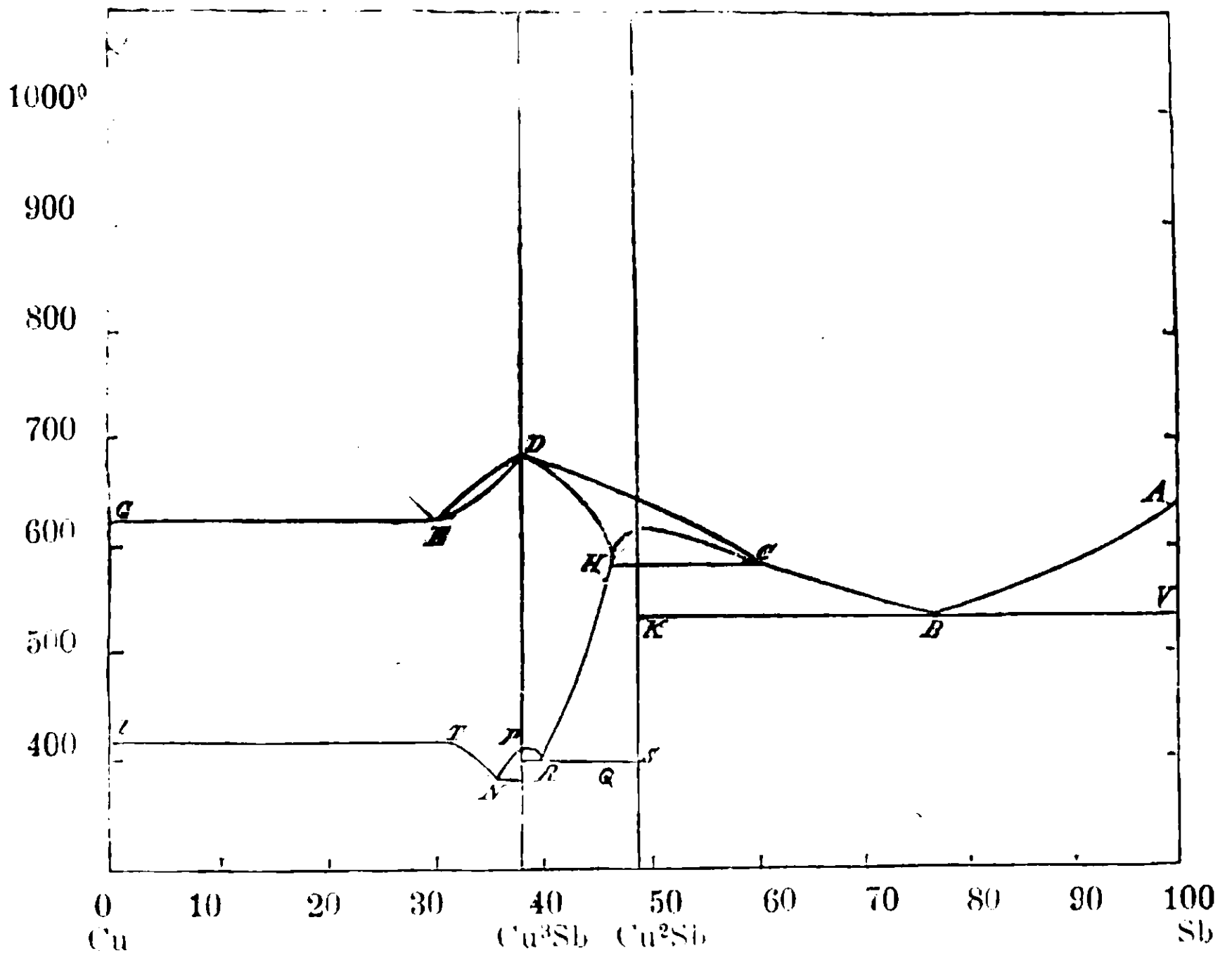



Fig. 3.

Bornemann [1] ha cercato di completare il diagramma di Baikow utilizzando alcune esperienze di Hiorns [2]; ma questi ha determinato solo i punti iniziali di solidificazione delle leghe. in maniera che anche il diagramma che dà il Bornemann presenta le stesse incertezze di quello del Baikow.

Abbiamo perciò determinate le curve di raffreddamento di alcune leghe per colmare queste lacune.

[1] Metall. 6 327 (1909).
[2] J. Soc. Chem. Ind. 25 616 (1906).

Le esperienze in queste leghe binarie, come pure in tutte le ternarie di cui parleremo in seguito, sono state sempre fatte allo stesso modo. Si pesava sempre uno stesso peso, 50 grammi, di miscuglio dei metalli, e questo veniva fuso in crogiuolo di porcellana sotto un abbondante strato di carbone per evitare ogni ossidazione. L'operazione si faceva in un forno elettrico a resistenza di nichel. Per la lettura delle temperature sul galvanometro Siemens si adoperò una pinza termoelettrica Pt. PtRh di 0.2 mm. di diametro, i capi liberi della quale erano tenuti nel ghiaccio. Le letture si facevano di 15 in 15 secondi.

Le indicazioni del galvanometro sono state corrette determinando i punti di fusione di Cu(1084°). Ag(961°). Sb(630°). Bi(269°).

I metalli adoperati erano della casa Kahlbaum.

Riportiamo qui i risultati delle nostre esperienze:

Numero d'ordine delle leghe	Composizione in per cento in peso: Cu	Sb	Temperatura di inizio di solidificazione	Temperatura di arresto eutettico	Tempi di fermata eutettica
12	6.14	93.86	577°	528°	150"
13	3.07	96,93	596	528	100
14	1.54	98.46	604	526	60

Numero d'ordine delle leghe	Composizione in per cento in peso: Cu	Sb	Temperatura di inizio di solidificazione	Temperatura della fine della solidificazione	Temperatura di arresto eutettico	Temperatura di fermata eutettica	Temperatura di trasformazione
14a	62	38	670°	664°	—	—	405°
15	66	34	640	630	—	—	400
16	68	32	630	—	—	—	420
17	80	20	830	—	620°	140"	420
18	90	10	993	—	622	80	420
19	94	6	1010	—	622	40	—

Questi dati ci permettono di completare il diagramma di Baikow il quale viene così ad assumere l'aspetto della fig. 3.

L'orizzontale eutettica KB si prolunga sino a V all'antimonio, e l'orizzontale EG sino al rame, almeno praticamente per quel che può a noi interessare nel caso presente.

La fig. 3 (Tav. I) riproduce la fotografia di una lega al 98,46 % di antimonio attaccata con acqua regia diluita. Si vedono nettamente i cristalli primari di antimonio accanto all'eutettico Sb + Cu_2 Sb. Anche i due componenti dell'eutettico sono messi bene in evidenza: i cristalli oscuri di Cu_2 Sb e quelli chiari di Sb. Dai tempi di fermata eutettica delle leghe al 94. 97 e 98,46 % di antimonio si ricava per interpolazione che l'orizzontale eutettica va a finire all'antimonio.

Anche dalla parte del rame dai tempi di arresto eutettico si ricava per interpolazione che la fermata si annulla all'incirca in corrispondenza del rame [1]. Ora, sebbene da misure di conducibilità sia stato dedotto [2] che Cu scioglie Sb allo stato solido. lo Stead (loc. cit.), che ha cercato di stabilire fino a che concentrazione è possibile la formazione di soluzione solida, ha trovato che solo ad una concentrazione del 0,2 % di antimonio la massima parte di questo si separa sotto forma di soluzione solida. Nel caso nostro perciò noi possiamo assumere senz'altro come fasi solide separantisi lungo AB e lungo EF rispettivamente antimonio puro e rame puro, perchè la capacità dell'antimonio ad assumere rame in soluzione solida nell'un caso, e quella del rame ad assumere antimonio nell'altro, pur esistendo, sono certo molto limitate, ed esse non influiscono essenzialmente sulle discussioni che passeremo a fare.

Sistema ternario.

Stabiliti i diagrammi dei tre sistemi binari. passiamo all'esame del ternario Cu Bi-Sb [3], facendo uso della rappresentazione

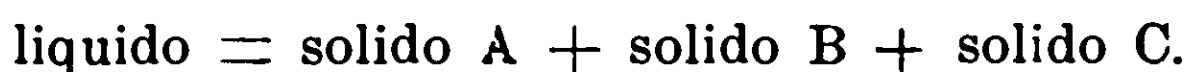
[1] Microfotografie di questo campo sono state pubblicate da Stead (loc. cit.), e da Hiorns (loc. cit.).

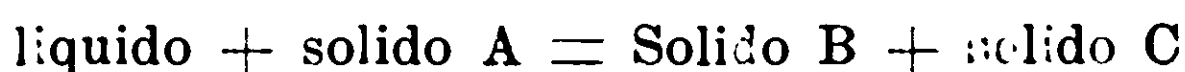
[2] Gürtler, Z. f. An. Ch. *51* 396 (1906).

[3] Per l'analisi termica nei sistemi ternari v. Carveth, J. Phys. Chem., 2, 209 (1898); Charpy, Contrib. à la connaissance des alliages, Paris, 1901; Geer, J. Phys. Chem. *8*, 257 (1904): Boeke, Z. An. Ch., *50*, 355 (1906): Stoffel

triangolare consueta: i vertici di un triangolo equilatero rappresentano i componenti puri; i tre lati i tre sistemi binari; i punti interni le composizioni di tutte le possibili miscele dei tre componenti. Le temperature son date da altezze ad esse proporzionali tagliate sulle perpendicolari al piano del triangolo.

Incominciamo col ricordare che quando da un sistema binario si passa ad uno ternario, ad ogni linea di equilibrio monovariante e ad ogni punto invariante del primo vengono a corrispondere rispettivamente una superfice di separazione e una curva di equilibrio monovariante nel secondo. L'incontro di tre superficie di cristallizzazione primaria dà origine ad un punto di equilibrio invariante. Questo corrisponde ad un minimo di temperatura se la reazione che vi si compie è rappresentata dall'equazione:

liquido $\rightleftarrows$ solido A + solido B + solido C.

se cioè in quel punto cristallizzano contemporaneamente le tre fasi che si separano primariamente sopra ciascuna delle tre superficie; non rappresenta invece un minimo di temperatura se la reazione che vi si compie è del tipo:

liquido + solido A $\rightleftarrows$ Solido B + solido C

se cioè la lega ancora liquida reagis e con il solido separatosi per dar luogo alla formazione di una nuova sostanza solida, e nello stesso tempo cristallizza un altro solido.

Riportando perciò i tre sistemi binari che ci interessano sui lati di un triangolo equilatero — spostando, per avere uno schema chiaro, la posizione degli eutettici binari Cu_3Sb-Bi e Cu-Bi — e tenendo conto che le esperienze da noi eseguite, come vedremo in seguito, non ci hanno dimostrato l'esistenza nel sistema ternario di nessun nuovo costituente oltre quelli che compaiono nei sistemi binari, noi possiamo a priori stabilire uno schema delle super-

---

Z. An. Ch., *53*, 162 (1907); Sahmen e Vegesack, Z. Phys. Ch., *59*, 267 (1907); Sahmen e Vegesack, Z. Phys. Ch., *60*, 507 (1907); Vegesack, Z. An. Ch., *54*, 367 (1907); Friedrich e Leroux, Metallurgie, *4*, 293 (1907); Tafel, Metallurgie, *5*, 343, 375, 413 (1908); Gontermann, Z. An. Ch., *59*, 373 (1908); Wüst, Metallurgie, *5*, 72 (1908); Goerens e Dobbelstein, Metallurgie, *5*, 561 (1908); Wüst, Metallurgie, *6*, 3 (1909); Andrew e Edwards, Proc. R. Soc. London A, *82*, 568 (1909); Goerens, Z. f. Elektrochemie, *15*, 617 (1909); Giolitti e Marantonio, Gazz. chim. ital., 40 (1), 51 (1910); Goerens e Ellinger, Metallurgie, *7*, 72 (1910); Vogel, Z. An. Ch., *67*, 1 (1910).

ficie di separazione primaria, delle curve limiti e dei punti invarianti nel sistema ternario (fig. 4).

Il massimo sulla curva di fusione nel sistema binario Cu-Sb corrispondente al composto Cu_3Sb che fonde senza scomporsi, possiede sulla superficie di separazione primaria di Cu_3Sb nel sistema ternario una continuazione in forma di una cresta. La proiezione di questa cresta è la retta Cu_3Sb-Bi. Nei miscugli che stanno sopra questa retta la cristallizzazione si compie come in un sistema binario, ed essa perciò divide il nostro sistema ternario in due nuovi: Cu-Cu_3Sb-Bi e Cu_3Sb-Sb-Bi.

Per poter passare allo studio di questi occorre ora conoscere il diagramma del nuovo sistema binario Cu_3Sb-Bi. dipendendo naturalmente anche dalla forma di esso il numero e la forma delle superficie, delle linee e dei punti critici in ciascuno dei due nuovi sistemi ternari. Noi abbiamo fatto perciò una serie di esperienze per stabilire il diagramma di questo nuovo sistema binario. Le esperienze sono riportate nella seguente tabella.

Numero d'ordine delle leghe	Composizione in percento in peso		Temperatura dell'inizio della cristallizzazione	Temperatura del primo punto di arresto	Durata del primo arresto in secondi	Temperatura del secondo punto di arresto	Durata del secondo arresto in secondi	Temperatura del terzo punto di arresto	Durata del terzo arresto in minuti primi
	Cu_3Sb	Bi							
1	98	2	657°	640°	40"	398°	110"	269°	0',20"
2	90	10	648	640	200	390	70	269	2
3	80	20	—	640	240	392	50	269	3.45
4	70	30	—	640	200	395	40	269	5
5	60	40	—	640	180	393	35	269	7
6	50	50	—	640	140	390	30	269	9
7	40	60	—	640	100	390	25	269	10.30
8	30	70	—	640	80	390	20	269	12
9	20	80	—	640	40	390	-	269	14
10	10	90	—	640	—	—	—	269	15.30
11	5	95	—	—	—	—	—	269	16

Con i dati di questa tabella si costruisce il diagramma della fig. 5.

Come si vede, Cu_3Sb e Bi sono miscibili solo parzialmente allo stato liquido e non formano nè composti nè soluzioni solide.

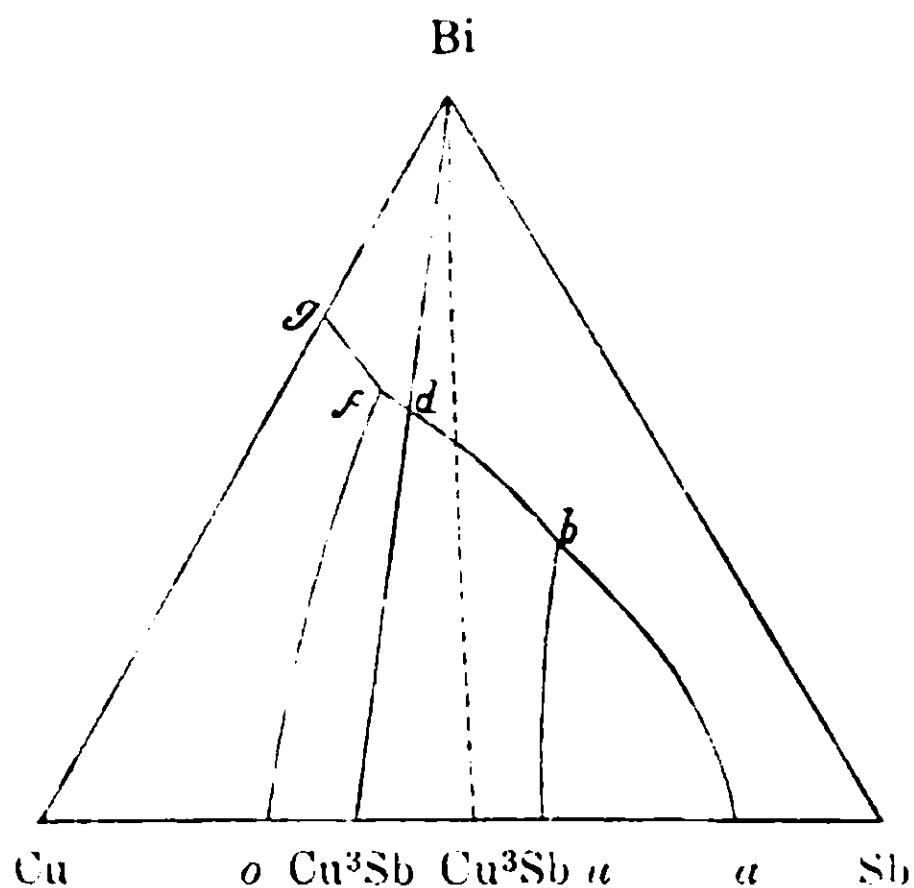



Fig. 4.

Le leghe la cui composizione sta fra A e B quando vengono fuse danno un liquido omogeneo. Durante il raffreddamento, quando la temperatura si abbassa fino a raggiungere la curva A B, inco-

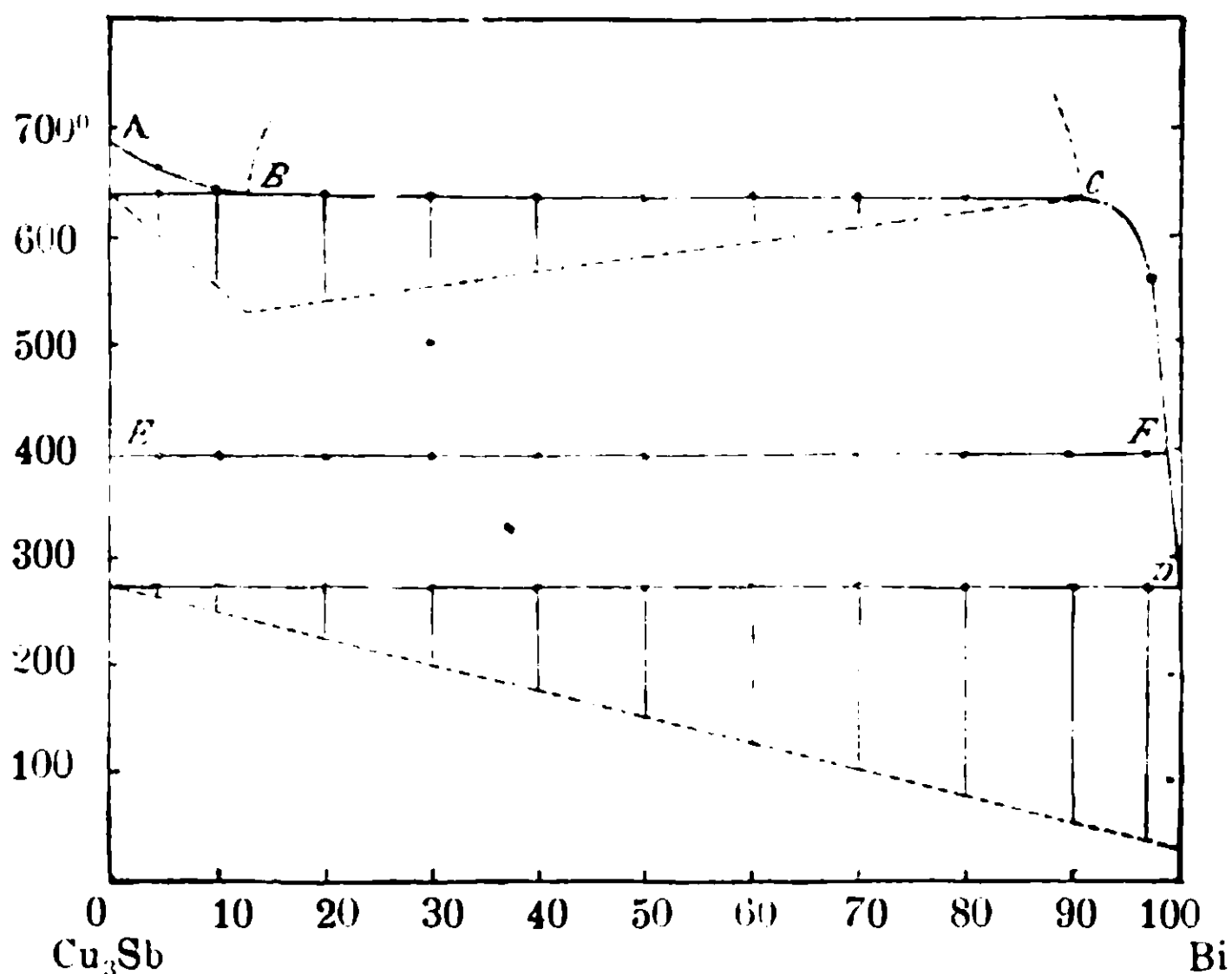



Fig. 5.

mincia a cristallizzare Cu_3 Sb. Coll'abbassarsi ancora della temperatura, il Cu_3Sb continua a solidificare, mentre la composizione

della lega varia lungo AB. Quando essa ha raggiunto la composizione corrispondente al punto B si scinde in due strati liquidi: l'uno, B, ricco di Cu_3Sb, e l'altro, C, ricco di Bi. Dallo strato B continua ora a cristallizzare Cu_3Sb, mentre una parte di esso si trasforma nello strato C. Questa trasformazione continua fino a che il liquido B scompare, e tutta la lega rimane costituita esclusivamente di strato liquido di composizione C e cristalli Cu_3Sb. Durante questa trasformazione la temperatura resta costante e riprende a discendere solo quando tutto lo strato B è scomparso. La composizione del liquido C continua allora a variare lungo il ramo CD, lungo il quale si separa ancora un po' di Cu_3Sb, finchè in D solidifica l'eutettico.

Le leghe contenute fra B e C sono costituite da due strati liquidi. Quando, durante il raffreddamento, si raggiunge la temperatura di 640° corrispondente all'orizzontale BC, le composizioni dei due strati sono egualmente date dai due punti B e C. A questa temperatura si ripete la trasformazione indicata sopra: dallo strato B incomincia a separarsi Cu_3Sb, mentre una parte di esso assume la composizione dello strato C, e questo fino a che tutto lo strato B è scomparso. Quando tutta la lega è costituita da liquido C e cristalli di Cu_3Sb, la temperatura torna di nuovo a diminuire.

Le leghe tra C e D sono sempre costituite da un liquido omogeneo dal quale cristallizza prima Cu_3Sb e poi, in D, l'eutettico.

La composizione dei due strati liquidi in equilibrio a 640° si deduce nel modo indicato dal Tammann [1] dai tempi di arresto della temperatura. Questi sono riportati nel nostro diagramma in forma di perpendicolari, la lunghezza delle quali è proporzionale ai tempi di fermata. Da essi si ricava per la composizione della lega ricca in Cu_3Sb una concentrazione di circa l'87 % di Cu_3Sb, e per la lega ricca in Bi una concentrazione del 92 % di Bi.

La composizione dell'eutettico è tanto vicina al Bi puro che essa non si può stabilire con l'analisi termica.

La fermata a 390°-400° che si trova in tutte le leghe, e che nel diagramma è indicata con l'orizzontale EF, corrisponde alla trasformazione di β-Cu_3Sb in α-Cu_3Sb. Essa si estende da Cu_3Sb puro fino all'incontro della CD. Le leghe che solidificano a temperature inferiori a 400° separano direttamente α Cu_3Sb.

[1] Z. f. An. Ch., *47*, 293 (1905).

Data la differenza fra i pesi specifici di Cu_3Sb e di Bi, la formazione dei due strati coesistenti si compie rapidamente. e in ogni lega raffreddata si trova uno strato superiore ricco di Cu_3Sb e uno inferiore di Bi.

La fig. 4 (Tavola I) rappresenta la struttura di un lega al 50 % di Bi al limite fra i due strati (attacco con acqua regia diluita).

Come si vede, il sistema binario Cu_3Sb-Bi introduce nelle nostre considerazioni un elemennto nuovo. e, in verità, anche inaspettato. la lacuna di miscibilità allo stato liquido: mentre il rame, il bismuto e l'antimonio si mescolano a due a due in tutti i rapporti allo stato liquido, il rame e l'antimonio formano un composto, Cu_3Sb. che si mescola solo limitatamente col bismuto. Naturalmente questa lacuna di miscibilità si estende in ciascuno dei due sistemi ternari che si originano dal binario Cu_3Sb-Bi per aggiunta rispettivamente di Cu e di Sb: era perciò indispensabile per noi stabilire quale fosse l'estensione della lacuna in ciascuno dei due sistemi ternari, dipendendo da questa estensione l'esistenza o meno di punti critici [1], dei quali non avremmo dovuto prendere in considerazione la possibilità di esistenza in mancanza della lacuna di miscibilità.

Occorreva adunque stabilire i limiti di questa lacuna, e noi lo abbiamo fatto nella maniera che esporremo in seguito. Per ora vogliamo tornare alla discussione del diagramma della fig. 7 limitandoci a dire che la lacuna di miscibilità in ognuno dei due sistemi ternari non interessa che una sola superficie di separazione primaria. e non incontra nessuna curva limite. In queste condizioni essa non esercita nessuna influenza sulle nostre considerazioni, e perciò possiamo continuare ad esaminare il diagramma della fig. 7 facendo astrazione dalla lacuna di miscibilità.

Nel sistema Cu_3Sb-Sb-Bi le sole fasi solide che si incontrano sono: cristalli misti di antimonio e bismuto. cristalli misti di Cu_3Sb e antimonio. cristalli di Cu_2Sb. Nel sistema Cu_3Sb-Cu-Bi invece, le fasi solide sono: cristalli misti di Cu_3Sb e rame, cristalli di rame, cristalli di bismuto. Ad ognuna di queste fasi corrisponde una superficie di separazione primaria: l'incontro di queste superficie a due a due dà origine, come si è detto, a curve limiti di equilibrio monovariante, l'incontro a tre a tre a punti invarianti.

[1] Bancroft, J. Phys. Chem. (1) 414, 647, 760 (1907).

Ciò premesso, consideriamo prima il sistema Cu_3Sb-Sb-Bi.

L'aggiunta di Bi al miscuglio di composizione *a* (fig. 7) abbassa il punto di fusione di *a*, e dà origine alla curva limite *a b*. Similmente l'aggiunta di Bi al miscuglio di composizione *u* abbassa la temperatura a cui si compie la reazione tra cristalli misti di Cu_3Sb e Sb e lega liquida *u*, e dà egualmente origine a un'altra curva di equilibrio monovariante *u b*.

Le due curve si incontrano nel punto *b* che corrisponde a un punto invariante, il quale però, per quel che si è detto, non è un minimo di temperatura. Da *b*, lungo la *bd*, si separano contemporaneamente cristalli misti di Cu_3Sb e antimonio e cristalli misti di antimonio e bismuto, mentre la temperatura si abbassa fino a *d* eutettico binario di Cu_3Sb e Bi.

Allo stesso modo nel sistema Cu_3Sb-Cu-Bi da ognuno degli eutettici binari *e*, *g* *d* parte una curva limite: le tre curve si incontrano in *f* che è l'eutettico ternario del sistema.

Le curve di equilibrio ora indicate dividono il sistema Cu-Sb-Bi nei seguenti campi di stato:

Bi *d b a* Sb, superficie di separazione dei cristalli misti di antimonio e bismuto;

u b a, superficie di separazione di Cu_2Sb;

u b d Cu_3Sb, superficie di separazione di cristalli misti di antimonio e Cu_3Sb;

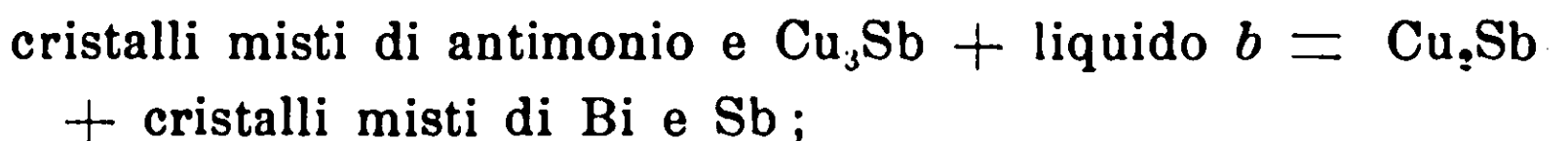
d f e Cu_3Sb, superficie di separazione di cristalli misti di rame e Cu_3Sb;

Cu *e f g*, superficie di separazione del rame;

Bi *g d*, superficie di separazione del bismuto.

Lungo *a b* cristallizzano assieme cristalli misti di antimonio e bismuto e Cu_2Sb; lungo *b d* cristalli misti di antimonio e bismuto e di antimonio e Cu_3Sb; lungo *u b* i cristalli misti di antimonio e Cu_3Sb reagiscono con la massa liquida per dare origine a cristalli di Cu_2Sb; lungo *e f* cristallizzano cristalli misti di rame e Cu_3Sb; lungo *g f* si separano cristalli di rame e di bismuto, e infine lungo *df* cristalli misti di rame e Cu_3Sb e cristalli di bismuto.

Nel punto *b* si compie la reazione:

cristalli misti di antimonio e Cu_3Sb + liquido *b* = Cu_2Sb + cristalli misti di Bi e Sb;

nel punto *f* invece l'altra:

liquido f = cristalli misti di rame e Cu_3Sb + Cu + Bi.

Nella fig. 7 è supposto che il composto Cu_2Sb, il quale non ha punto di fusione netto nel sistema Cu_3Sb-Sb, continui ad essere instabile nel sistema ternario, in maniera che lungo la *u b*, durante l'intero percorso di essa, si compia sempre la reazione: cristalli misti + liquido = Cu_2Sb. Però, siccome l'aggiunta di Bi abbassa di molto la temperatura di fusione delle leghe di Cu e Sb, può supporsi come probabile che in un certo punto del sistema ternario il composto Cu_2Sb acquisti stabilità al punto di fusione [1]. Allora la *ub* interseca la retta che congiunge Bi col punto corrispondente alla composizione Cu_2Sb nel sistema binario Cu — Sb. Noi vedremo però che per un esteso campo di concentrazioni le temperature di inizio di solidificazione del sistema Cu — Sb vengono abbassate solo di poco dall'aggiunta del Bi, e che solo in un campo molto ristretto di concentrazioni, in leghe a tenore molto elevato in Bi, si ha un abbassamento notevole della temperatura, tale da rendere possibile questa eventualità. La ristrettezza del campo di concentrazione in cui questo si verifica rende però impossibile un esame sperimentale della questione, e noi perciò non ce ne occuperemo oltre.

Il diagramma fin qui discusso è, come si è detto, uno schema. Vedremo in seguito quale è il diagramma reale, esaminando a parte i due sistemi, prima quello Cu_3Sb — Sb — Bi, e poi l'altro Cu_3Sb — Cu — Bi.

[1] Vedi Mascarelli, Gazz. chim. ital., *39*, (1) 251 (1909).

Sistema Cu_3Sb — Sb — Bi.

Riportiamo nella seguente tabella i dati sperimentali che abbiamo stabiliti per le leghe contenute in questo sistema.

Numero d'ordine delle leghe	Composizione in % in peso						Temperatura del 1° gomito	Temperatura del 2° gomito	Temperatura del 3° gomito	Temperatura di trasformazione	Temperatura di arresto
	Sb	Cu_3Sb	Bi	Cu	Sb	Bi					
20	2.50	87,50	10	53.68	36.32	10	640°	420°	—	395°	269°
21	5	85	10	26.08	18.92	10	640	450	—	390	269
22	9	81	10	49,70	40.30	10	639	513	—	388	269
23	14	76	10	46,64	43.36	10	638	549	—	393	269
24	18	72	10	44.16	45,84	10	632	554	—	—	269
25	27	63	10	38.00	51,40	10	608	575	—	—	—
26	32	58	10	35,60	54,40	10	594	581	483°	—	—
27	36	54	10	33.12	56.88	10	584	498	—	—	—
28	45	45	10	27,60	62.40	10	563	502	—	—	—
9	49	40	10	24,81	65.16	10	548	504	—	—	—
30	54	36	10	22.08	67,92	10	539	506	—	—	—
1	58	32	10	19.60	70.40	10	520	508	—	—	—
32	63	27	10	16.56	73,44	10	508	—	—	—	—
33	68	22	10	13,52	76,48	10	525	500	—	—	—
34	72	18	10	11,04	78.96	10	537	498	—	—	—
35	81	9	10	5.52	84.48	10	563	485	—	—	—
36	72	8	20	4.90	75,10	20	553	486	—	—	—
37	64	16	20	9.82	70,18	20	526	493	—	—	—
38	56	24	20	14,72	65,28	20	525	498	—	—	—

Numero d'ordine delle leghe	Composizione in % in peso						Temperatura del 1° gomito	Temperatura del 2° gomito	Temperatura del 3° gomito	Temperatura di trasformazione	Temperatura di arresto
	Sb	Cu_3Sb	Bi	Cu	Sb	Bi					
39	52	28	20	17,16	62 84	20	535°	495°	—	—	—
40	48	32	20	19,62	60.38	20	540	488	—	—	—
41	40	40	20	24,56	55,44	20	548	477	—	—	—
42	32	48	20	29,44	50,56	20	582	470	—	—	—
43	24	56	20	34,38	45,62	20	604	571	430°	—	—
44	16	64	20	39.26	40.74	20	630	545	—	386°	269°
45	12	68	20	41.74	38,26	20	633	530	—	390	269
46	8	72	20	44,16	35.84	20	638	503	—	390	269
47	4	76	20	46.66	33,34	20	640	440	—	395	269
48	4	66	30	40.50	29,50	30	639	440	—	392	269
49	7	63	30	38.66	31,34	30	638	500	—	387	269
50	11	59	30	36,20	33.80	30	637	536	—	393	269
51	14	56	30	34,38	35,62	30	631	543	—	—	—
52	18	52	30	31.94	38,06	30	629	551	298	—	—
53	20	50	30	30,06	39.94	30	615	553	—	—	—
54	28	42.	30	25.80	44,20	30	589	556	428	—	—
55	35	35	30	21.48	48.52	30	550	470	—	—	—
56	42	28	30	17,18	52,82	30	548	481	—	—	—
57	50	20	30	12.28	17.72	30	545	487	—	—	—
58	53	17	30	10.44	59.56	30	490	—	—	—	—
59	56	14	30	61.40	8,60	30	508	485	—	—	—
60	63	7	30	65,72	4,28	30	545	464	—	—	—

Numero d'ordine delle leghe	Composizione in % in peso						Temperatura del 1º gomito	Temperatura del 2º gomito	Temperatura del 3º gomito	Temperatura di trasformazione	Temperatura di arresto
	Sb	Cu_3Sb	Bi	Cu	Sb	Bi					
61	54	6	40	3.68	56,32	40	528°	476°	—	—	—
62	48	12	40	7,36	52,64	40	480	—	—	—	—
63	42	18	40	11.04	48,96	40	510	477	—	—	—
64	36	24	40	14,72	45,28	40	545	465	—	—	—
65	30	30	40	18.40	41.60	40	564	445	—	—	—
66	24	36	40	22,08	37.92	40	590	562	420°	—	—
67	18	42	40	25,76	34,24	40	614	553	—	386°	269°
68	12	48	40	29,44	30,56	40	630	542	295	—	269
70	6	54	40	33,12	26.88	40	637	—	—	390	269
71	5	45	50	27,62	22.38	50	630	—	—	—	269
72	10	40	50	24.56	25.44	50	628	508	295	—	269
73	20	30	50	18.40	31,60	50	598	534	—	—	269
74	30	20	50	12 28	37.72	50	547	450	—	—	—
75	35	15	50	9,20	40,80	50	545	470	—	—	—
76	40	10	50	6.14	43,86	50	474	—	—	—	—
77	45	5	50	3,08	46,92	50	535	465	—	—	—
78	36	4	60	2.46	37,54	60	465	435	—	—	269
79	32	8	60	4,90	35.10	60	475	433	—	—	269
80	28	12	60	7.36	32,64	60	500	425	—	—	269
81	24	16	60	9.82	30,18	60	558	410	—	—	269
82	16	24	60	14,72	25.28	60	610	539	360	—	269
83	8	32	60	19,64	20.36	60	630	520	290	—	269

Numero d'ordine delle leghe	Cnmposizione in % in peso						Temperatura del 1° gomito	Temperatura del 2° gomito	Temperatura del 3° gomito	Temperatura di trasformazione	Temperatura di arresto
	Sb	Cu_3Sb	Bi	Cu	Sb	Bi					
84	6	24	70	14,72	15,28	70	639°	505°	288°	—	269°
85	12	18	70	11,04	18.96	70	628	515	334	—	269
86	18	12	70	7.36	22,64	70	562	536	375	—	269
87	24	6	70	3.68	26,32	70	496	410	—	—	269
88	16	4	80	2,44	17,56	80	470	360	—	—	269
89	12	8	80	4,90	15,10	80	517	335	—	—	269
90	8	12	80	7.36	12,64	80	630	518	305	—	269
91	4	16	80	9,82	10.18	80	637	510	280	—	269
92	2	8	90	4,88	5.12	90	615	—	—	—	269
93	4	6	90	3,66	6.34	90	—	—	—	—	269
94	6	4	90	2,44	7.56	90	—	—	—	—	269
95	8	2	90	1.22	8,78	90	—	—	—	—	269

La cristallizzazione eutettica si iniziava e si compieva a temperature oscillanti solo di qualche grado intorno al punto di fusione del bismuto; perciò noi abbiamo indicato sempre 269° come temperatura dell'arresto eutettico.

Questi dati permettono di costruire un diagramma di cui le superficie primarie di cristallizzazione e le curve limiti sono rappresentate in proiezione nella fig. 10. Le leghe studiate sono indicate nella figura con punti. I numeri accanto ai punti sono i numeri d'ordine della tabella.

Come si vede, il punto di incontro di *ab* e *ub* (fig. 4) viene in realtà a stare tanto in basso (fig. 6) da coincidere praticamente col punto rappresentativo del bismuto. Viene così a mancare la curva corrispondente alla separazione contemporanea di cristalli misti di antimonio e bismuto, e il punto di fusione più basso del sistema viene a trovarsi praticamente in corrispondenza del Bi.

La uBi e la aBi in vicinanza immediata del Bi sono tratteggiate. Infatti la temperatura iniziale di solidificazione nel sistema Cu_3Sb-Bi si mantiene elevata fino a circa il 92-93 % di Bi per abbassarsi di circa 370° in un breve intervallo di concentrazione, fra 93 e 100 di Bi, e allo stesso modo si comporta la superficie primaria di separazione corrispondente nel campo Cu_3Sb-Bi-Cu_2Sb. In queste condizioni gli effetti termici dovuti all'inizio della cristallizzazione sono piccolissimi, e quindi non si può dir nulla di preciso circa l'andamento dell'ultimo tratto di queste due curve di equilibrio. Praticamente però esse vanno a terminare in corrispondenza del Bi, e questo porta con sè che le superficie secondarie di cristallizzazione che si riattaccano alla uBi e alla aBi si estendano pure esse praticamente fino al punto di fusione del Bi.

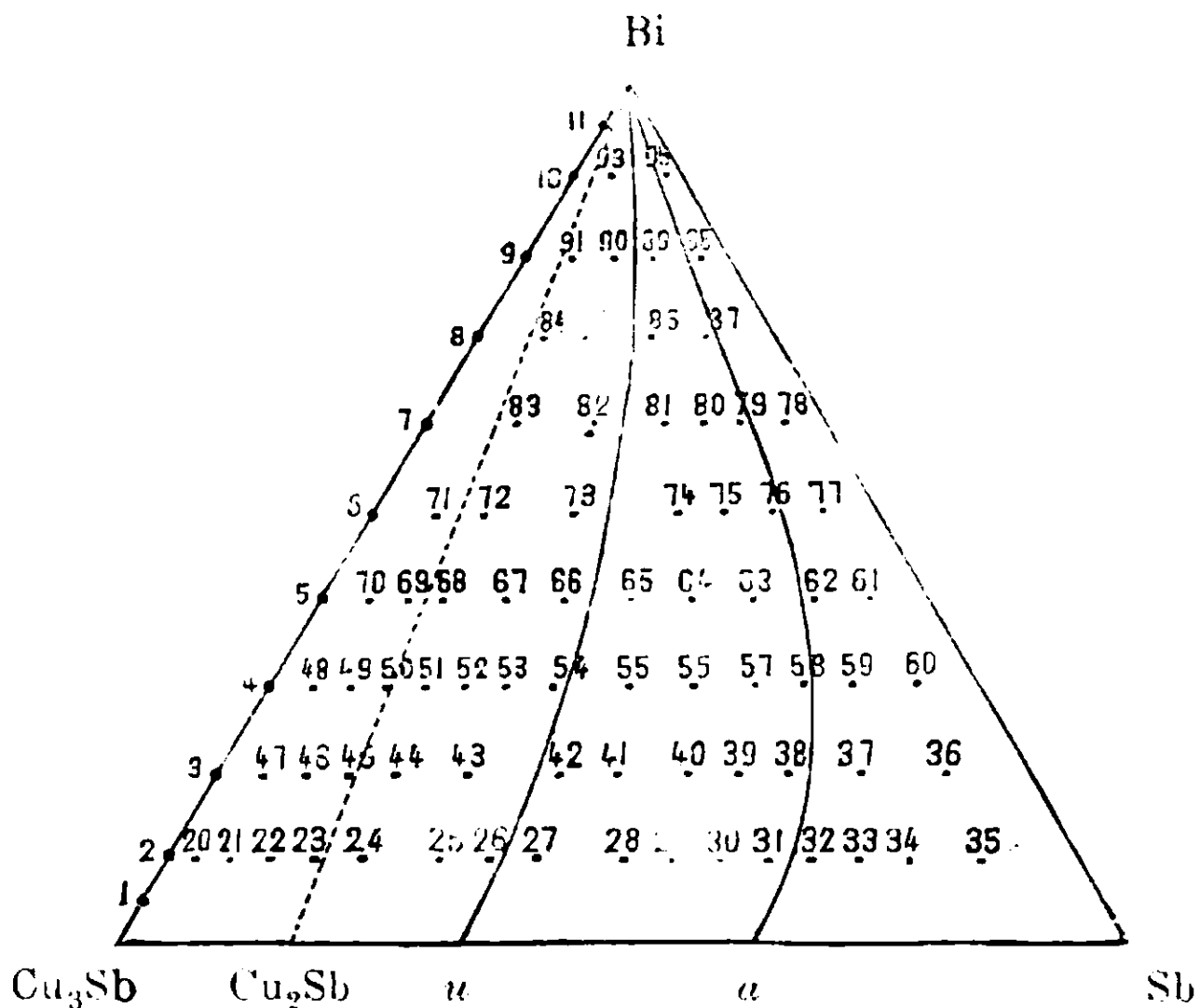



Fig. 6.

Non è possibile riprodurre in una maniera chiara il diagramma completo nello spazio del nostro sistema ternario, data la complicazione delle superficie di cristallizzazione secondaria e delle superficie di trasformazione. Per darne un'idea noi abbiamo disegnato alcune sezioni attraverso ad esso diagramma servendoci dei dati sopra riportati (figg. 7, 8 e 9).

Le curve avute congiungendo le prime temperature di separazione sono le curve di intersezione dei piani di sezione con le superficie di separazione primaria del diagramma nello spazio. Le

curve avute congiungendo i secondi e i terzi gomiti che si incontrano sulle curve di raffreddamento corrispondono alle curve limiti

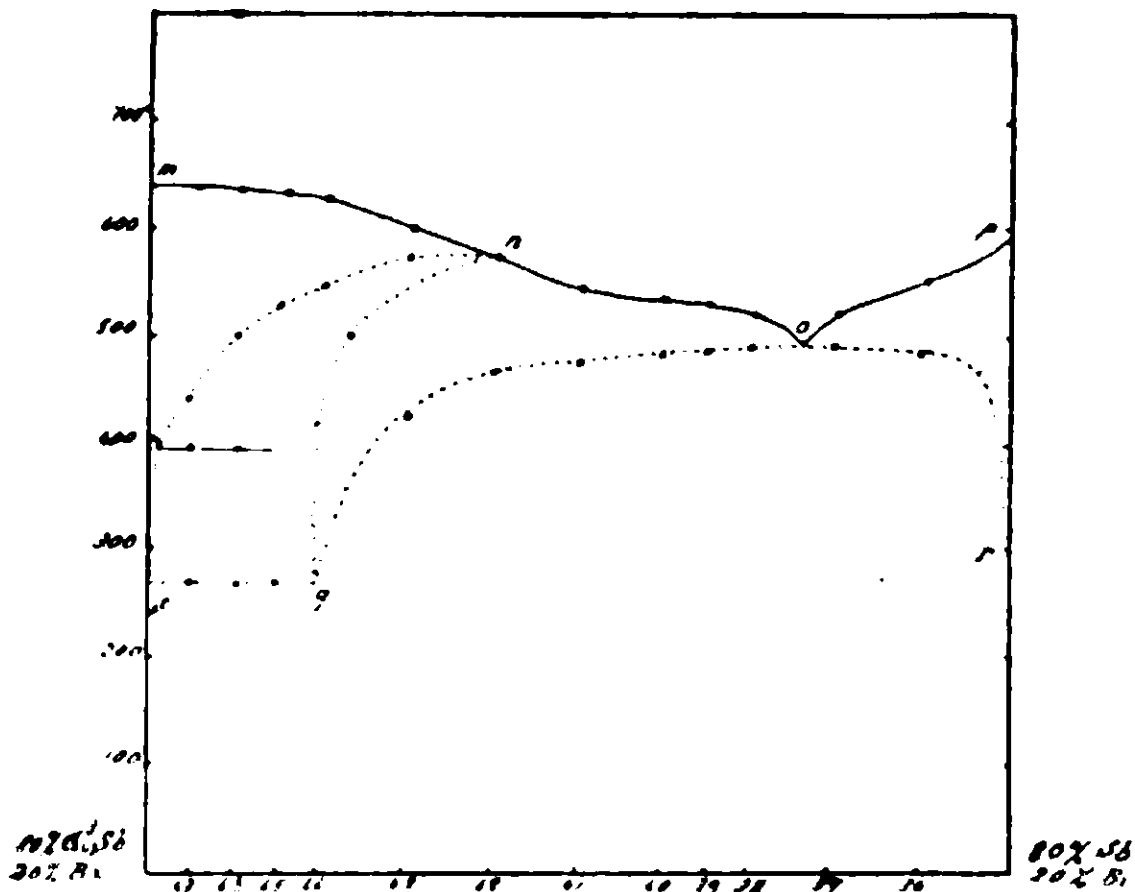



FIG. 7.

originate dall' incontro a due a due delle superficie di separazione primaria.

I tratti orizzontali corrispondono alla trasformazione che subiscono le leghe di Cu e Sb, e alla cristallizzazione eutettica praticamente alla temperatura di fusione del Bi.

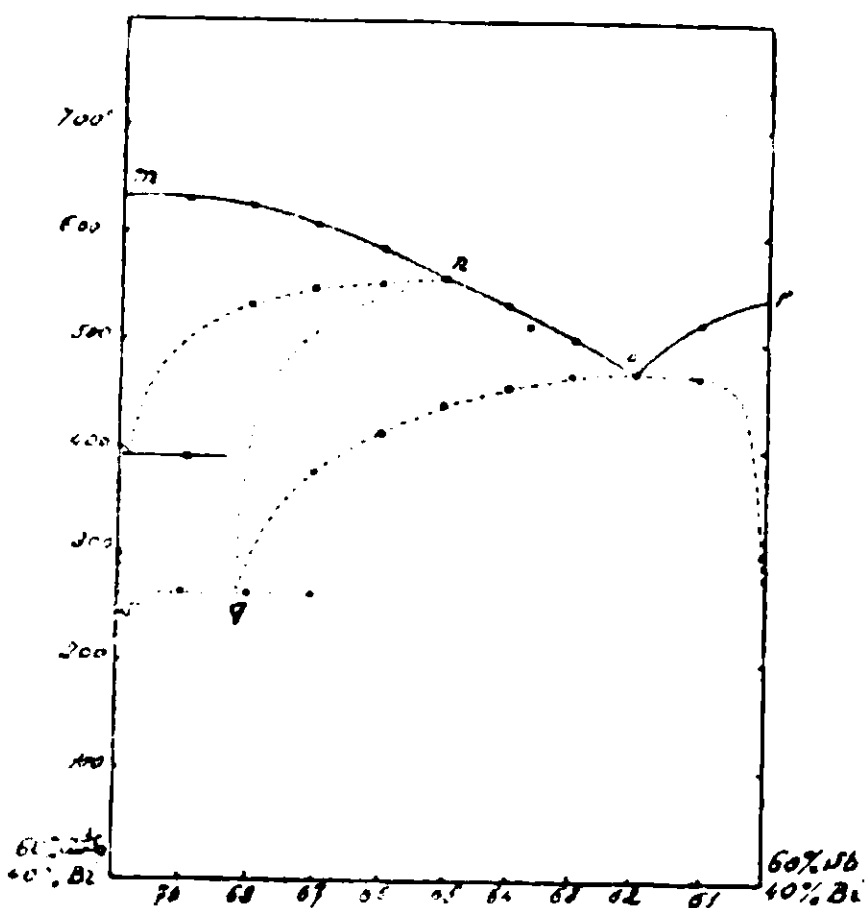
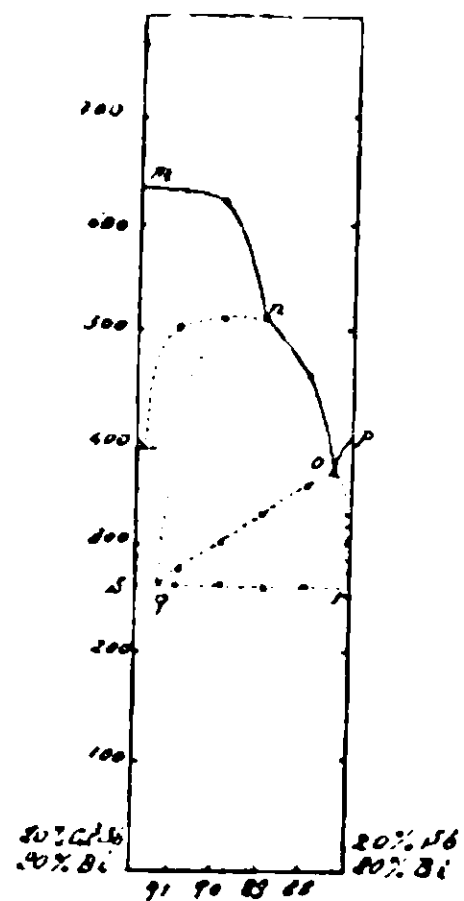



FIG. 8. FIG. 9.

I numeri segnati sulle ascisse dei diagrammi sono i numeri d'ordine delle leghe utilizzate per la costruzione di essi. Questi numeri sono gli stessi che sono riportati nella fig. 6.

Considerando la fig. 6 possiamo renderci conto del modo come procede la cristallizzazione delle leghe appartenenti ai diversi campi del nostro sistema ternario.

Nel campo *Sb a Bi* le leghe incominciano a solidificare separando cristallli misti di antimonio e bismuto, e la curva di cristallizzazione si muove sulla superficie di separazione primaria fino all' incontro della *a Bi*. Appena essa tocca la *a Bi*, dalla lega fusa incomincia a solidificare anche Cu_2Sb, e la lega si sposta lungo la *a Bi* fino a che si è tutta solidificata. Le curve di raffreddamento delle leghe di questa regione presentano perciò due gomiti, uno in corrispondenza dell' inizio della separazione primaria, e uno della secondaria. Però noi abbiamo visto che nelle leghe di antimonio e bismuto, per la lentezza con cui si stabilisce l'equilibrio fra soluzione solida e lega liquida, le leghe con un contenuto di Bi superiore al 30 $^0/_0$ presentano una fermata in corrispondenza della temperatura di fusione del Bi. Perciò anche in queste leghe ternarie, oltre ai due gomiti, si trova un arresto al punto di fusione del Bi tutte le volte che la velocità di raffreddamento non permette la formazione di una soluzione solida omogenea di antimonio e bismuto.

Nel campo *a u Bi* la solidificazione incomincia con la separazione di cristalli di Cu_2Sb: la curva di cristallizzazione si muove sulla superficie *a u Bi* fino all' incontro della *a Bi*, dove dalla lega incominciano a cristallizzare anche cristalli misti di antimonio e bismuto. Perciò, come nel campo precedente, anche qui le curve di raffreddamento presentano due gomiti, ed eventualmente una fermata alla temperatura di fusione del bismuto, quando non si separa una soluzione solida omogenea di antimonio e bismuto.

Nella fig. 6 è anche tratteggiata una retta: la Cu_2Sb-Bi, che congiunge con *Bi* il punto corrispondente alla composizione di Cu_2Sb. Questa retta divide il campo *Bi u Cu$_3$Sb* in due regioni, in ognuna delle quali la cristallizzazione si compie in maniera diversa.

In *u Bi Cu$_2$Sb* sono contenute le leghe che hanno un eccesso di antimonio rispetto a quello necessario per trasformare in Cu_2Sb tutto il rame presente. Perciò la cristallizzazione di esse si compie a questo modo. Incominciano da prima a separarsi cristalli misti di Sb e Cu_3Sb, e questa separazione continua fino a che la curva di cristallizzazione raggiunge la *u Bi*. Appena la lega raggiunge

questa curva, i cristalli misti separatisi incominciano a reagire con la lega ancora fusa per dar luogo alla formazione di Cu_2Sb. Siccome nella lega è contenuto in totale un eccesso di antimonio di fronte a quello che è necessario per trasformare in Cu_2Sb tutto il rame presente, la reaziono tra cristalli misti e lega liquida continua sino a completa trasformazione in Cu_2Sb dei cristalli misti prima separatisi. Quando tutti i cristalli misti si son trasformati in Cu_2Sb (e questo succede quando la retta che congiunge il punto che rappresenta la composizione iniziale della lega e il punto che dà la composizione della porzione di lega ancora fusa, se prolungata, va a passare per il punto che rappresenta la composizione di Cu_2Sb), la lega abbandona la curva limite *u Bi*, passa nel campo *u a Bi* che corrisponde a separazione primaria di Cu_2Sb, lo attraversa fino ad incontrare la curva limite *a Bi* e lungo questa finisce di solidificare. Le curve di raffreddamento di queste leghe presentano perciò un primo gomito in corrispondenza della separazione primaria di cristalli misti, un secondo in corrispondenza dell'incontro della *u Bi*, un terzo in corrispondenza della *a Bi*, e, tenendo conto della forma speciale del diagramma Bi-Sb, eventualmente anche un arresto alla temperatura di fusione del bismuto.

Le leghe del campo *Cu_2Sb Bi Cu_3Sb* cristallizzano in un modo meno complicato. Esse contengono un difetto di Sb rispetto alla composizione di Cu_2Sb; perciò esse arrivano tutte sulla *u Bi* a una temperatura più o mono elevata, a seconda della quantità di Sb presente nella lega — perchè il contenuto in Sb dei cristalli misti di Sb e Cu_3Sb varia con la temperatura da un massimo fino alla composizione di Cu_3Sb puro —, e continuano a spostarsi lungo la *u Bi* senza mai abbandonarla sino a che alla fine di essa in Bi si completa la solidificazione. Le curve di raffreddamento presentano qui due gomiti e una fermata.

In realtà però occorre dire che l'esistenza di una lacuna di miscibilità allo stato liquido complica un po' le cose nei campi di concentrazione che essa interessa. Le leghe che sono inizialmente omogenee e che durante la cristallizzazione si scindono in due strati liquidi, di cui uno va successivamente scomparendo, dovrebbero presentare lungo le curve di raffreddamento indizi del passaggio del sistema da bivariante a manovariante quando si formano due strati liquidi, e da monovariante di nuovo a bivariante

quando uno dei due strati liquidi scompare. Però l'andamento della superficie di separazione nelle vicinanze della lacuna è così piano che sulle curve di raffreddamento non si riesce a distinguere nulla che accenni a queste trasformazioni che subisce la lega raffreddantesi.

Da quel che si è detto, riesce ora facile farsi un'idea della posizione e della estensione delle superficie dei secondi e terzi gomiti nel diagramma nello spazio.

Al di sotto della superficie di cristallizzazione primaria dei cristalli misti di antimonio e bismuto vi è la superficie di cristallizzazione secondaria dei cristalli misti di antimonio e bismuto e di Cu_2Sb. Questa è una superficie rigata e la si ottiene facendo scivolare la generatrice parallelamente alla base del prisma sulla curva nello spazio *aBi* e sull'altra che nel piano *Bi-Sb-t* dà la composizione dei cristalli misti di antimonio e bismuto in equilibrio con le leghe liquide lungo la *aBi*.

La superficie di cristallizzazione secondaria di Cu_2Sb e cristalli misti di antimonio e bismuto. dopo la primaria di cristalli misti di antimonio e Cu_3Sb nel campo $Bi\,u\,Cu_2Sb$, e di Cu_2Sb in *auBi*, è una superficie elicoidale che si ottiene facendo scivolare la generatrice parallelamente alla base del prisma sull'asse verticale innalzato dal punto del lato Cu_3Sb-Sb corrispondente alla composizione di Cu_2Sb e sulla curva nello spazio *aBi*.

La superficie di formazione di Cu_2-Sb da cristalli misti e lega liquida è invece una superficie rigata e la si ottiene facendo scivolare la generatrice parallelamente alla base del prisma sulla curva nello spazio *uBi* e sulla curva HR che sta nel piano *Cu-Sb-t* (fig. 3) ad indicare la variazione che la composizione dei cristalli misti subisce coll'abbassarsi della temperatura.

Oltre queste un'altra ancora ve n' ha, ed è quella che dà le temperature a cui le leghe contenute nel campo $Cu_2\,Sb\,Bi\,u$ abbandonano la curva limite *u Bi*. Questa è una superficie elicoidale che si ottiene facendo scivolare la generatrice lungo la *u Bi* e l'asse Cu_2Sb-t. al solito parallelamente alla base. Le temperature corrispondenti a questa superficie non abbiamo però potuto ricavarle dalle curve di raffreddamento.

Le leghe binarie di Cu e Sb fra le concentrazioni corrispondenti a Cu_3Sb e Cu_2Sb subiscono una trasformazione verso circa

400°. Questa stessa trasformazione si incontra in tutto il sistema ternario nelle leghe in cui il rapporto fra Cu e Sb corrisponde alle composizioni su indicate. E perciò in tutto il sistema ternario si incontrano temperature di trasformazione tra il lato Cu_3Sb-Bi da una parte e la congiungente la composizione di Cu_2Sb con Bi dall'altra.

L'esame microscopico delle leghe ha pienamente confermato le deduzioni ricavate dall'analisi termica. L'attacco delle superficie è stato fatto anche qui con acqua regia diluita.

La fig. 5 (Tavola I) riproduce la microfotografia della lega 83 del campo *Sb a Bi*: nella massa omogenea dei cristalli misti di antimonio e bismuto si vedono i cristalli di Cu_2Sb separatisi secondariamente.

La fig. 6 (Tavola I) è della lega 78 dello stesso campo: come si vede. nelle condizioni ordinarie di raffreddamento qui non si ha più una soluzione solida omogenea di Sb e Bi.

La fig. 7 (Tavola II) — ingrandimento 125 diametri — è della lega 74 del campo *u Bi a* di separazione primaria di Cu_2Sb: si vedono infatti i grandi cristalli ben formati di Cu_2Sb in mezzo ad una soluzione solida non completamente omogenea.

La fig. 8 (Tuv. II) è della lega 72 che è nel campo *Cu_2SbuBi*, dove cioè ha luogo prima separazione di cristalli misti di Sb e Cu_3Sb. quindi trasformazione di questi in Cu_2Sb e infine separazione primaria di Cu_2Sb. Si vedono perciò cristalli di Cu_2Sb non ben formati di origine secondaria. e cristalli ben formati di origine primaria.

La fig. 9 (Tavola II) è della lega 49 nel campo della lacuna di miscibilità allo stato liquido.

Sistema $Cu_3Sb—Cu—Bi$.

Dopo quanto si è detto per il sistema Cu_3Sb—Sb—Bi riesce facile comprendere quel che avviene nel sistema Cu_3Sb—Cu—Bi. meno complicato del precedente.

Diamo nella tabella i risultati delle esperienze eseguite con le leghe di questo campo, facendo notare che alcune delle temperature iniziali di solidificazione e delle temperature di trasformazione. non le abbiamo potute dedurre dalle curve di raffreddamento.

Numero d'ordine delle leghe	Composizione in % in peso						Temperatura del 1° gomito	Temperatura del 2° gomito	Temperatura di trasformazione	Temperatura di arresto
	Cu	Cu_3Sb	Bi	Cu	Sb	Bi				
96	6	80	14	55,18	30,92	14	638°	—	392°	269°
97	12	60	28	48,80	23,20	28	635	—	415	269
98	18	40	42	42,56	15,44	42	654	618°	418	269
99	24	20	56	36,28	7,72	56	735	617	—	269
100	14	80	6	63,08	30,92	6	638	—	420	269
101	28	60	12	64,80	23,20	12	670	620	—	269
102	42	40	18	66,56	15,44	18	—	618	418	269
103	56	20	24	68,28	7,62	24	—	617	—	269
104	20	24	56	34,72	9,28	56	722	618	420	269
105	40	18	42	51,04	6,96	42	818	617	419	269
106	60	12	28	67,36	4,64	28	—	619	—	269
107	80	6	14	83,68	2,32	14	1012	618	—	269
108	5	5	90	8,06	1,94	90	660	548	—	269
109	6	14	80	14,58	5,42	80	—	615	420	269
110	14	6	80	17,68	2,32	80	—	595	—	269
111	10	50	40	40,68	19,32	40	620	—	415	269
112	30	30	40	48,40	11,60	40	743	620	418	269
113	50	10	40	56,20	3,80	40	880	617	—	269
114	10	66	24	50,60	25,40	24	620	—	418	269
115	20	56	24	54,36	21,64	24	—	618	415	269
116	60	28	12	87,18	10,82	12	850	617	416	269
117	80	14	6	88,59	5,41	6	990	619	—	269

Per la temperatura di arresto a 269° vale anche qui quanto abbiamo detto per il sistema $Cu_3Sb-Sb-Bi$.

Le leghe sono indicate con punti nella fig. 10 la quale rappresenta la proiezione sul piano delle superficie di cristallizzazione primaria e della curva limite. I numeri accanto ai punti sono anche qui i numeri d'ordine della tabella. Le leghe studiate per la maggior parte appartengono a sezioni tagliate attraverso il triangolo a partire dai vertici Cu e Cu_3Sb e a sezioni parallele al lato $Cu-Cu_3Sb$.

Come si vede, anche il diagramma reale di questo sistema ha un aspetto diverso da quello dello schema della fig. 4. E questo è dovuto alle caratteristiche dei sistemi binari che lo costituiscono. Rame e bismuto formano un eutettico che praticamente coincide

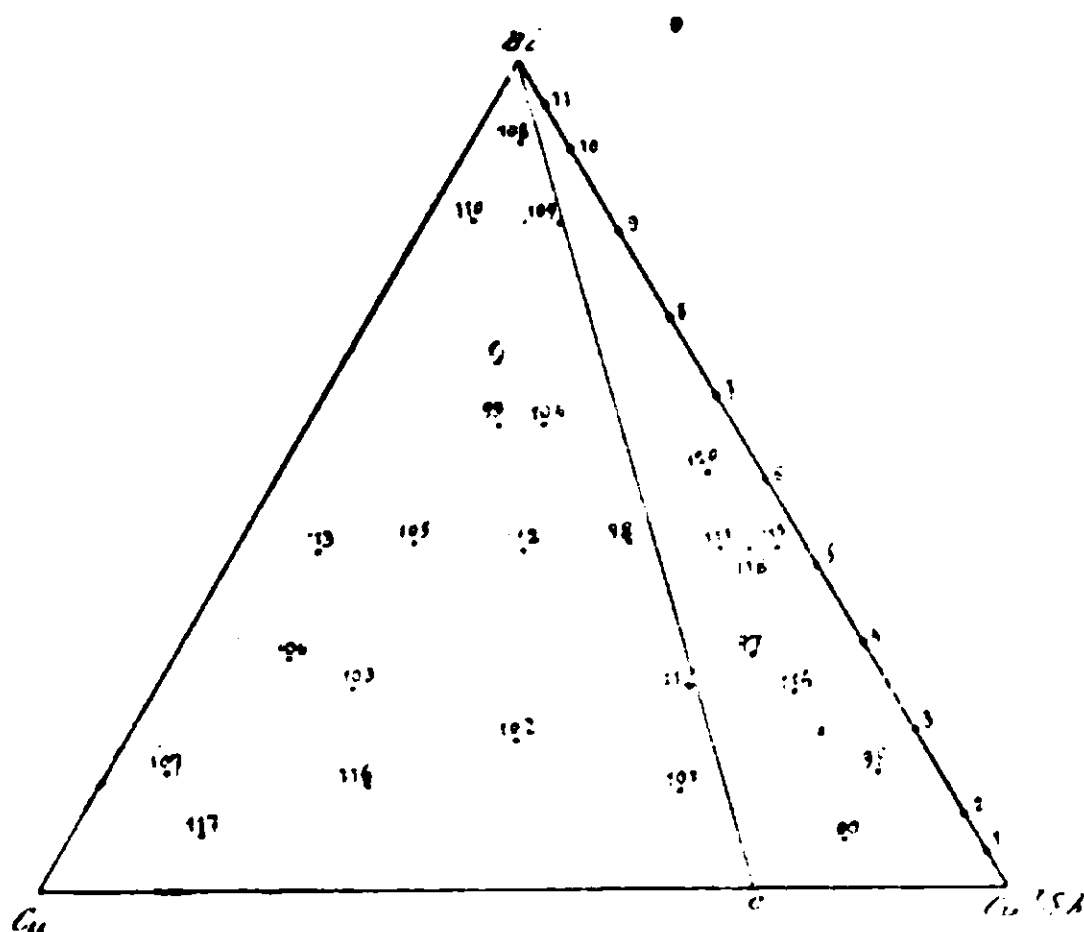



Fig. 10.

col bismuto, Cu_3Sb e bismuto formano parimenti un eutettico che coincide pure esso praticamente col bismuto, e perciò vengono a mancare le curve *gf* e *df* (fig. 4), la superficie di separazione del bismuto scompare e la *ef* si continua fino al bismuto che viene così ad avere praticamente il punto di fusione più basso di tutto il sistema ternario.

Per dare un' idea della forma del diagramma nello spazio abbiamo disegnato anche qui due diagrammi di sezioni servendoci dei valori riportati nella tabella. La fig. 11 rappresenta una sezione parallela al lato Cu_3Sb-Cu e per disegnarla abbiamo utilizzate anche le leghe 105 e 98 che hanno un contenuto in Bi solo

di poco superiore a quello delle leghe di questa sezione; la fig. 12 invece rappresenta una sezione tagliata partendo dal vertice Cu del triangolo.

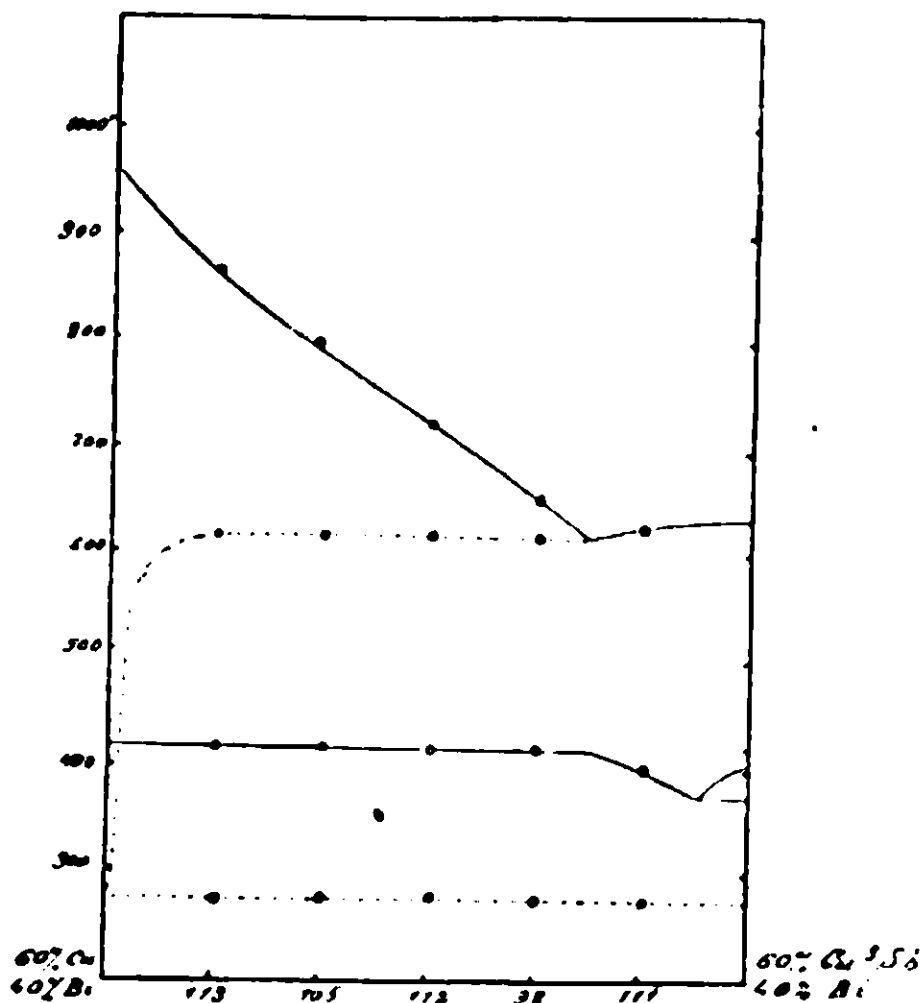



Fig. 11.

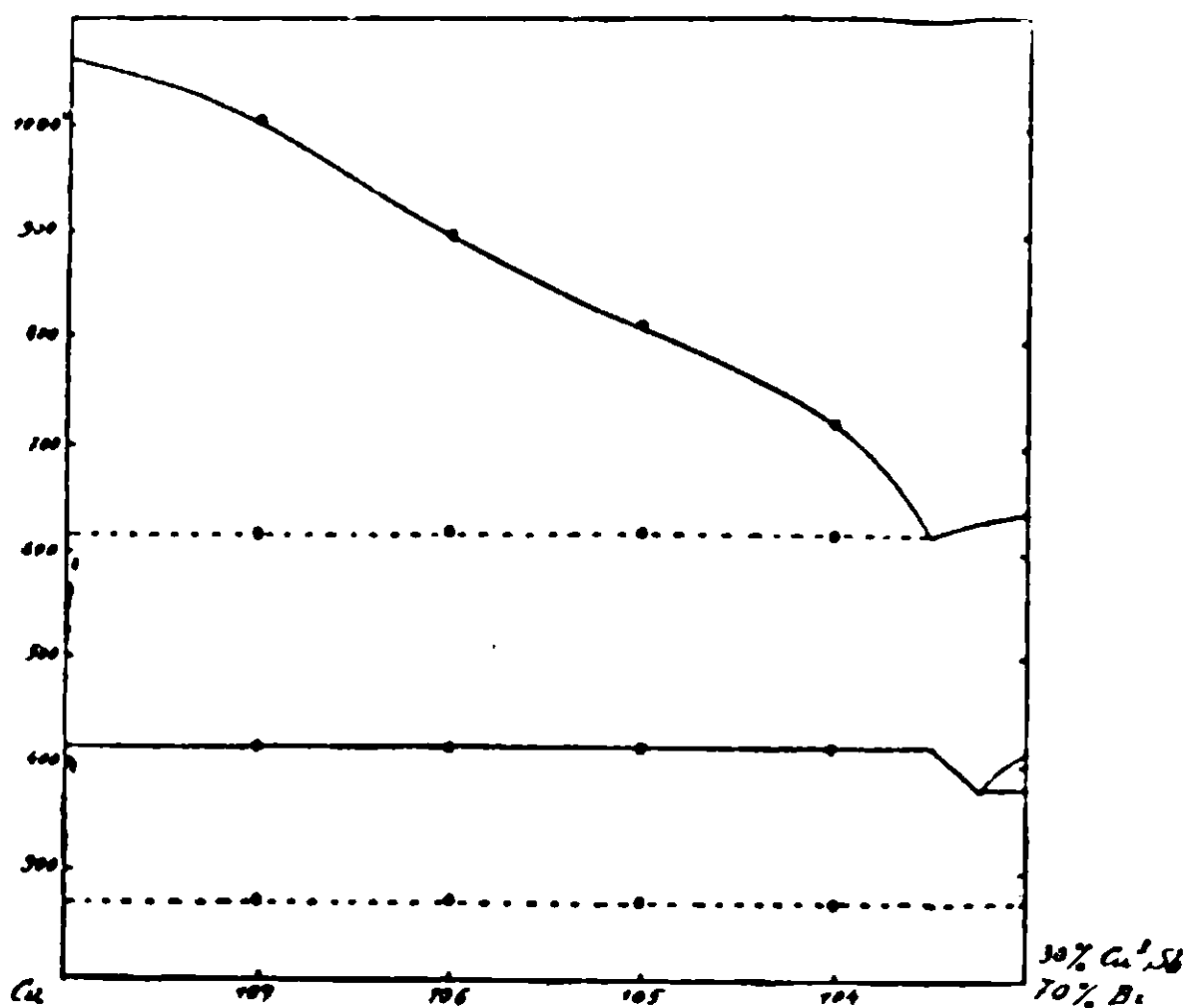



Fig. 12

Si comprende facilmente, da quel che si è detto avanti. come procede la cristallizzazione delle leghe di questo sistema.

Nel campo *Cu_3Sb e Bi* le leghe separano dapprima soluzioni solide di Cu e Cu_3Sb e quindi Bi. Le curve di raffreddamento perciò presentano un gomito e una fermata. Per le leghe di questo

campo che sono inizialmente omogenee e che durante la cristallizzazione si scindono in due strati liquidi valgono le stesse considerazioni fatte precedentemente per le leghe del campo *Cu_3Sb Bi Cu_2Sb* del triangolo Cu_3Sb Bi Sb.

Nel campo *Cu e Bi* le leghe separano prima Cu, e quindi raggiungono la *e Bi* lungo la quale continuano a solidificare finchè in ultimo cristallizza il Bi. Le curve di raffreddamento presentano perciò due gomiti e una fermata.

Oltre questi gomiti e queste fermate, come nel sistema precedente, anche qui altri se ne incontrano, dovuti alle trasformazioni che subiscono allo stato solido le leghe di Cu e Cu_3Sb.

La superficie di cristallizzazione secondaria lungo la *e Bi* dopo la primaria di Cu è una superficie elicoidale che si ottiene facendo scivolare la generatrice parallelamente alla base del prisma lungo la curva *e Bi* nello spazio e la perpendicolare innalzata sul piano del triangolo dal punto Cu.

Il piano eutettico orizzontale si estende per tutta la superficie del triangolo.

Le temperature di trasformazione sono contenute sopra una superficie data dallo spostamento — verso l'interno del prisma e parallelamente alla base — delle curve che nel piano verticale Cu—Cu_3Sb—t stanno a rappresentare le trasformazioni che le leghe di Cu e Cu_3Sb subiscono durante il raffreddamento.

Per dare un'idea della costituzione di queste leghe riportiamo le microfotografie di tre di esse (attacco con acqua regia diluita).

La fig. 10 (Tav. II) riproduce la microfotografia della lega 112 nel campo della separazione primaria del rame; la fig. 11 (Tav. II) quella della lega 108, pure essa nel campo della separazione primaria di Cu, ma con un forte contenuto in Bi; la fig. 12 (Tav. II) quella della lega 111 che è nel campo di incompleta miscibilità allo stato liquido.

Lacuna di miscibilità allo stato liquido.

Ci resta ora a parlare della lacuna di miscibilità allo stato liquido [1].

L'analisi termica non dà il mezzo per stabilire i limiti di questa lacuna. Solo in qualche caso si può immaginare una via che po-

[1] Per la letteratura v. Timmermann, Z. Phys. Ch. *58*, 129 (1907); v. anche Jänecke, id. *67*, 641 (1909).

trebbe dare buoni risultati. I miscugli ehe nell'interno della lacuna di miscibilità sono contenuti lungo una stessa retta che congiunge le composizioni di due liquidi coniugati si scindono in due liquidi i quali hanno per tutti i miscugli la stessa composizione, e perciò questi incominciano a solidificare tutti alla stessa temperatura. Determinando le curve di raffreddamento di un buon numero di miscugli contenuti nel campo della lacuna, si potrebbe perciò arrivare a stabilire con una certa esattezza, la direzione delle rette che congiungono i liquidi coniugati. Sperimentando ora con miscugli che stanno sulla direzione di queste rette, là dove si trova che la temperatura iniziale di solidificazione incomincia a salire o a discendere si è al limite della lacuna di miscibilità.

Questo mezzo, per poter essere adoperato con vantaggio, richiede però che la lacuna sia abbastanza estesa, e che, lungo la curva che la delimita, la temperatura iniziale di solidificazione varii in maniera bene apprezzabile. Nel caso nostro invece la temperatura si abbassa di poco lungo il limite della lacuna, e la miscibilità allo stato liquido va rapidamente crescendo per aggiunta di Sb da una parte e di Cu dall'altra, in maniera che la superficie di incompleta miscibilità si estende di poco in ognuno dei due sistemi ternarî. In queste condizioni certo l'analisi termica non poteva darci nessun aiuto. Noi abbiamo determinato perciò il limite della lacuna di miscibilità allo stato liquido nei due sistemi ternarî facendo direttamente l'analisi dei due strati in equilibrio fra loro a una temperatura di circa 670°, temperatura che è molto vicina alla temperatura iniziale di solidificazione delle leghe di questa regione.

Il prelevamento di un campione di ognuno dei due strati per l'analisi lo facevamo a questo modo [1]. Si fondeva la lega in crogiuolo di porcellana proteggendola con carbone dall'ossidazione. la si agitava bene, e quindi la si lasciava in riposo per una mezz'ora ad una temperatura, come si è detto, di circa 670°. Quando così si era sicuri che la separazione dei due strati si era ben compiuta, con un cucchiaio di ferro scaldato si prelevava una piccola quantità dello strato superiore. Per prelevare invece un saggio

[1] Vedi Spring e Romanoff, Z. An. Ch., *13*, 29.

dello strato inferiore si fondeva un'altra porzione della stessa lega in un tubo stretto e lungo di vetro infusibile, avente vicino al fondo un piccolo foro chiuso con tappo di amianto, e si lasciava sgocciolare lo strato inferiore della lega pura, raccogliendone per l'analisi le prime porzioni.

L'analisi di queste leghe è stata fatta dosando l'antimonio elettroliticamente, il rame volumetricamente con cianuro di potassio, e il bismuto sotto forma di bismuto metallico.

Riportiamo qui i risultati delle analisi eseguite. Le leghe 6 e 121 appartengono al sistema binario Cu_3Sb—Bi.

Sistema Cu_3Sb — Sb — Bi.

N. d'ordine delle leghe	Composizione totale della lega			Composizione dello strato superiore				Composizione dello strato inferiore			
	Cu_3Sb	Sb	Bi	Cu_3Sb	Sb	Bi		Cu_3Sb	Sb	Bi	
						trov.	calc.			trov.	calc.
6	50	—	50	86.46	—	—	13.54	7.84	—	—	92.16
121	65	—	35	—	—	—	—	7,78	—	—	92.22
71	45	5	50	75,90	6.50	—	17,60	12.97	4,50	82.02	—
70	54	6	40	74,00	7,40	—	18,60	13,00	5.20	81.30	—
69	51	9	40	52,64	9,78	—	37.58	23,50	8,10	68.10	—

Sistema Cu_3Sb — Cu — Bi.

N. d'ordine delle leghe	Composizione totale della lega			Composizione dello strato superiore				Composizione dello strato inferiore			
	Cu_3Sb	Cu	Bi	Cu_3Sb	Cu	Bi		Cu_3Sb	Cu	Bi	
						trov.	calc			trov.	calc.
119	55	5	40	76.90	5.49	—	17,61	12,40	1,30	86,40	—
118	53	7	40	71,92	9.14	—	19,04	11,50	2,20	—	86,30
120	43	7	50	69,86	9,91	—	20,23	19,00	4,02	76,53	—

Riunendo in uno i due sistemi Cu_3Sb—Cu—Bi e Cu_3Sb—Sb—Bi e riportando nel triangolo delle concentrazioni le composizioni degli strati liquidi in equilibrio a questo modo determinate si

ottiene per il limite della lacuna di miscibilita nell' intero triangolo CuBiSb a 670° la curva chiusa rappresentata nella fig. 13. Le leghe situate fuori di questa curva si mescolano allo stato liquido in tutti i rapporti; quelle invece contenute dentro di essa si scindono in due strati. Le composizioni di questi strati sono date dalle estremità delle rette, che sono tratteggiate nell' interno della lacuna e che passano per i punti che rappresentano la composizione totale delle leghe.

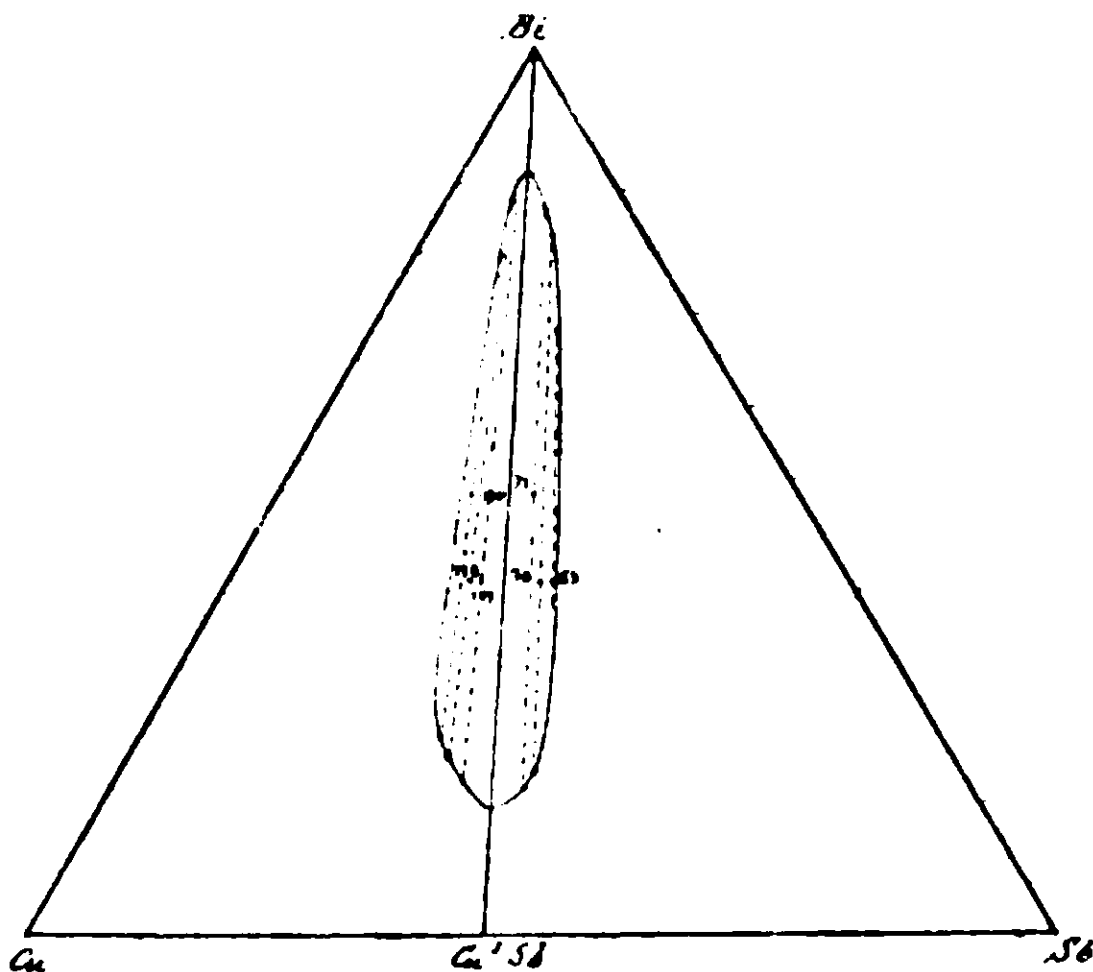



FIG. 13.

CONCLUSIONE

Servendoci dei risultati sperimentali finora esposti abbiamo costruito un modello in gesso del diagramma nello spazio del sistema ternario Cu—Sb—Bi. La fig. 14 riproduce la fotografia del modello.

Cu e Bi è la superficie di cristallizzazione primaria del Cu; *Cu_3Sb e Bi* è la superficie di separazione primaria di cristalli misti di Cu e Cu_3Sb. Questa superficie si divide in due campi, uno di miscibilità completa e uno di misoibilità incompleta allo stato liquido. La curva Cu_3Sb—Bi rappresenta la curva di fusione del sistema binario Cu_3Sb—Bi che divide il sistema ternario totale nei due sistemi Cu—Cu_3Sb—Bi, e Cu_3Sb—Bi—Sb. *Cu_3Sb—Bi* è la superficie di separazione primaria dei cristalli misti di Sb in

Cu_3Sb che pure comprende due campi uno di completa e uno di incompleta miscibilità allo stato liquido; *uaBi* e la superficie

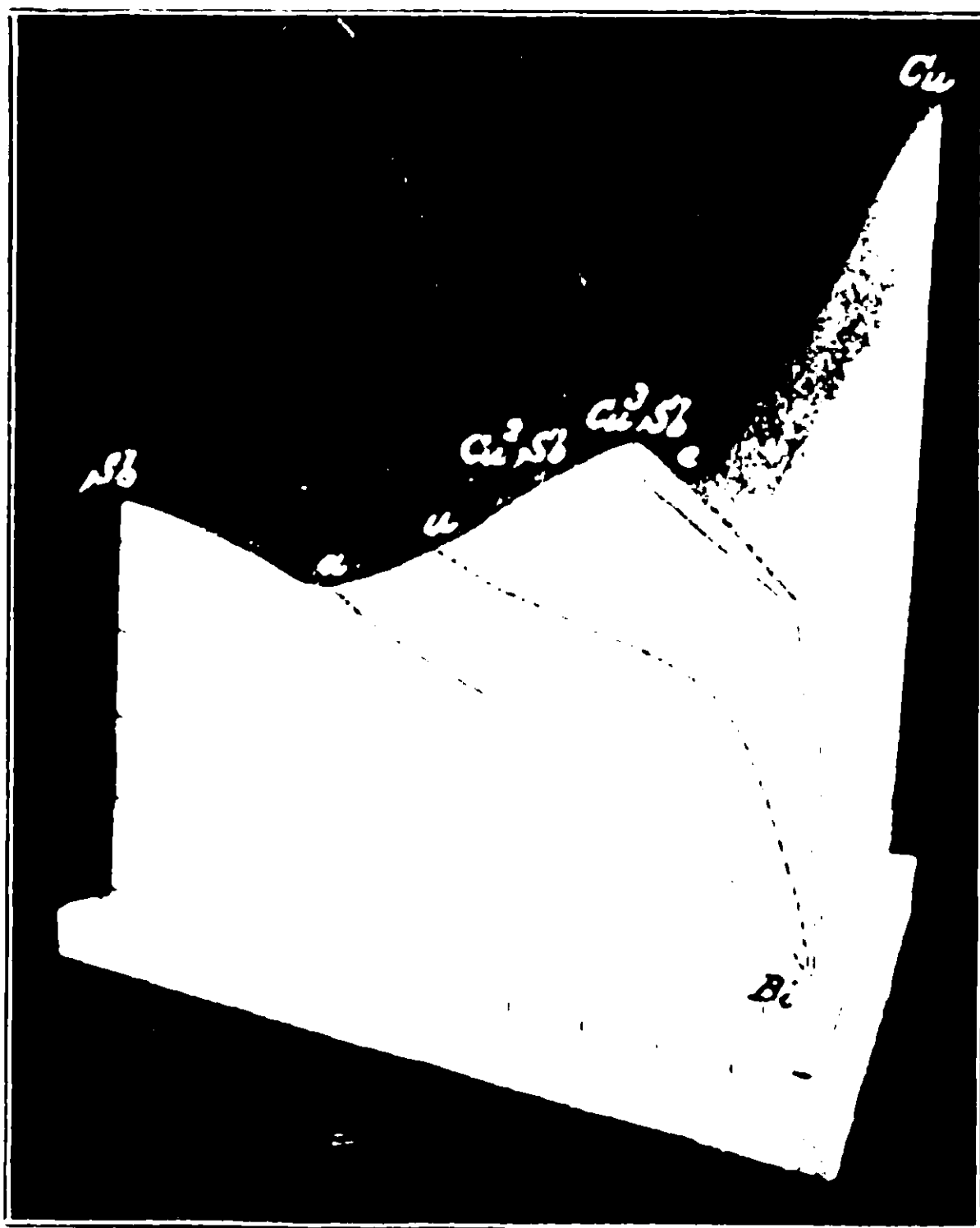



Fig. 14.

di separazione primaria di Cu_2Sb, e infine *a SbBi* è la superficie di cristallizzazione primaria dei cristalli misti di Sb e Bi.

Sopra alcuni ammoniacati solidi.

Nota di GASTALDI CARLO.

(Giunta il 20 giugno 1910).

Salvo qualche eccezione, i sali d'argento degli acidi inorganici, si sciolgono facilmente nell'ammoniaca acquosa formando sali complessi.

Della costituzione di questi sali si sono occupati autorevoli chimici e notevole al riguardo è un lavoro di Bodländer e Fittig [1]

[1] Bodländer e Fittig. Zeit. f. Phys. Ch. Band 39, 597, 1902.

sul cloruro d'argento sciolto in ammoniaca acquosa lavoro inteso a stabilirne la costituzione: l'argento in questi sali complessi non si trova allo stato di jone Ag. ma coll'ammoniaca forma un jone piú complesso positivo « $Ag(NH_3)_2$ ».

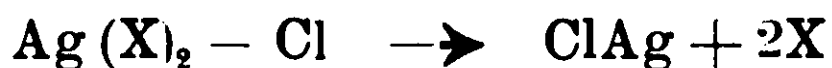
Questi joni complessi esistono tanto nelle soluzioni ammoniacali di nitrato d'argento quanto in quelle di cloruro d'argento in ammoniaca acquosa; se poi all'ammoniaca si sostituisce una base primaria come la metil o l'etilamina il complesso mantiene una costituzione analoga.

Così Bodländer e Eberlein (1) hanno dimostrato che le soluzioni di cloruro d'argento in metilamina e etilamina contengono l'argento sotto forma di jone complesso positivo « $Ag(CH_3 . NH_2)_2$ » e $Ag(C_2H_5 . NH_2)_2$ ».

I sali complessi esistenti in soluzione sarebbero:

per il	$AgNO_3$	in NH_3	$Ag(NH_3)_2 - NO_3$
» »	ClAg	» »	$Ag(NH_3)_2 - Cl$
» »	ClAg	» $CH_3 . NH_2$	$Ag(CH_3 - NH_2)_2 - Cl$
» »	ClAg	» $C_2H_5 . NH_2$	$Ag(C_2H_5 - NH_2)_2 - Cl$

La stabilità di questi sali complessi è molto relativa; basta sottrarre alle loro soluzioni una parte della base che li tiene disciolti perchè il sale primitivo riprecipiti inalterato:

$$Ag(X)_2 - Cl \longrightarrow ClAg + 2X$$

Questa sottrazione della base si ottiene aggiungendo un acido un aldeide o dell'alcool. ecc. Tale comportamento molto avvicina questi sali complessi agli idrati dei sali che possiamo ammettere esistenti nelle soluzioni.

Se il complesso $Ag(NH_3)_2$ che esiste nelle soluzioni ammoniacali di $AgNO_3$ fosse stabile. facilmente si potrebbe ottenere una serie di sali nei quali il complesso $Ag(NH_3)_2$ dovrebbe combinarsi secondo la valenza al radicale acido. Invece direttamente essi non sempre si ottengono, e anche quando si formano, la composizione dei sali che ne derivano è molto diversa.

Così mi sono assicurato che quando ad una soluzione ammoniacale di $AgNO_3$. ottenuta aggiungendo NH_3. fino a completa so-

(1) Bodländer e Eberlein. Centralblatt., *04*. 1, 352.

luzione dell'ossido d'argento, si aggiungano poche gocce di un cloruro, di un bromuro, si separano i corrispondenti sali privi di ammoniaca.

Se però al $AgNO_3$, fortemente ammoniacale si aggiunge, goccia a goccia, della soluzione concentrata di ferricianuro potassico. si separa direttamente in una finissima polvere cristallina omogenea, color rosso cupo, il sale d'argento contenente ammoniaca cui spetta la seguente formula $2(Ag_3Fe(CN)_6) . 5NH_3$.

La composizione di questo sale non spiega come avvenga la reazione, perchè data l'esistenza nelle soluzioni ammoniacali di nitrato d'argento di joni $Ag(NH_3)_2$ parrebbe si dovesse separare un sale di composizione molto diversa.

Escluso che la formazione dei sali suddetti avvenga per reazione, fra ioni, per ora si debbono considerare come prodotti di addizione.

A questo ammoniacato era stata assegnata la formula $2(Ag_3Fe(CN)_6) + 3NH_3 + 2H_2O$ (1).

Ho separato il sale secondo le indicazioni date dall'autore, ottenendolo in una finissima polvere cristallina; separato per filtrazione alla pompa e lavato con acqua distillata venne posto in essicatore a vuoto su cloruro di calcio fino a peso costante.

Analizzato diede:

Calcolato per $2(Ag_3Fe(CN)_6) . 5NH_3$.

Determinazione dell'$H_3Fe(CN)_6$.

Gr. 0.2948 consumarono cm^3 12.95 di $Na_2S_2O_3$.

Cm^3 12.95 = gr. 0.06475 di Iodio.

Determinazione dell'$H_3Fe(CN)_6$.

Calcolato $^0/_0$ = 37.18 : trovato $^0/_0$ = 37.19.

I. *Determinazione dell'*N.

Gr. 0.2250 hanno neutralizzato cm^3 32.5 di $H_2SO_4{}^N/_{10}$

N Calcolato $^0/_0$ = 20.60 : trovato $^0/_0$ = 20.24.

II. *Determinazione dell'*N.

Gr. 0.2127 hanno saturato 30.6 cm^3 di $H_2SO_4{}^N/_{10}$.

N Calcolato $^0/_0$ = 20.60 : trovato $^0/_0$ = 20.16.

I valori trovati e quelli delle analisi che saranno in seguito esposti in questa nota, confermano per il ferricianuro d'argento ammoniacale la formola $2(Ag_3Fe(CN)_6). 5NH_3$.

(1) Gintl. Zeit. für Chemie 5. 702 - 1869.

Le analisi di questi ammoniacati e di quelli ottenuti con la metil etilamina vennero eseguite dosando l'acido ferricianidrico col metodo di Lessen modificato da Möhr; cioè dosando con una soluzione titolata di iposolfito lo iodio posto in libertà dall'acido ferricianidrico.

Questi ammoniacati sono, come è noto, insolubili negli ordinari solventi, per analizzarli mi son valso di una proprietà di questi composti; se si tratta cioè il sale solido con una soluzione di $ClNH_4$ avviene completamente la decomposizione in ClAg e ferricianuro ammonico (1).

Aggiungevo alla sostanza pesata e posta in vaso da precipitazione, un lieve eccesso della quantità di cloruro ammonico necessario alla reazione, lasciavo allo scuro per circa sei ore. affinchè la decomposizione avvenisse completa, poi diluivo con molta acqua, agitando.

Lasciato riposare, quando il liquido sovrastante s'era fatto limpidissimo, filtravo, lavando accuratamente con acqua distillata e nel liquido filtrato dosavo l'acido ferricianidrico.

L'azoto venne determinato col metodo di Kjeldahl e per la disgregazione impiegai, con buoni risultati, il metodo di Wilfarth. modificato da Asbolh (2). L'NH_3 veniva raccolta in una soluzione $N/_{10}$ di H_2SO_4, l'eccesso dosato con KOH $N/_{10}$ impiegando come indicatore il metilarancio e per la distillazione l'apparecchio consigliato da Rimini (3).

Questi ammoniacati sono abbastanza sensibili alla luce perdendo NH_3 e per ciò le operazioni vennero condotte all'oscuro.

Nel dubbio che operando in condizioni diverse si ottenesse un ferricianuro d'Ag ammoniacale di diversa composizione, ho aggiunto ad una soluzione di $AgNO_3$, ammoniaca acquosa fino a soluzione: poi ho precipitato con ferricianuro potassico ed ottenni un sale fioccoso, amorfo, rosso mattone. Raccolto su filtro e lavato con H_2O distillata fino a che il filtrato non dava più la reazione del Nessler, venne prima disteso su piastra porosa, poi posto in essicatore nel vuoto su $CaCl_2$ fino a costanza di peso.

(1) Tarugi. G. chim. ital. 26. II. 27.
(2) Asbolh. Ch. Centralblatt 1886. 161.
(3) Rimini. Boll. R. Acc. Med. Anno XXVIII. Fasc. I.

Questo ferricianuro all'analisi diede risultati i quali dimostrano che questo sale ha la stessa composizione del precedente.

Calcolato per 2 $(Ag_3Fe(CN)_6)$. 5 NH_3.

Determinazione dell'$H_3Fe(CN)_6$.

I. Gr. 0.2862 di sostanza hanno consumato cm^3 12.6 di $Na_2S_2O_3$.

Cm^3 12.6 = gr. 0.0630 di iodio.

Determinazione dell'$H_3Fe(CN)_6$.

Calcolato $^0/_0$ = 37.18 : trovato $^0/_0$ = 37.27.

II. Gr. 0.1880 hanno consumato cm^3 8.25 di $Na_2S_2O_3$.

Cm^3 8.25 = gr. 0.04125 di iodio.

Calcolato $^0/_0$ = 37.18 : trovato $^0/_0$ = 37.15.

*Determinazione dell'*N.

Gr. 0.2229 hanno neutralizzato cm^3 32.9 di H_2SO_4 $^N/_{10}$.

N. Calcolato $^0/_0$ = 20.60 : trovato $^0/_0$ = 20.68.

Si può ottenere altresì un ammoniacato cristallizzato della stessa composizione sciogliendo del ferricianuro d'Ag di recente precipitato e lavato accuratamente, in NH_3 acquosa. Si filtra la soluzione ottenuta, che non è mai limpidissima a motivo della facile riducibilità dei ferricianuri, la si versa in un cristallizzatore, si pone su una vaschetta contenente acido solforico, coperta da un'ampia campana a perfetta tenuta. In questo modo l'NH_3 che si libera viene fissata dall'acido solforico e ciò rende possibile l'evaporazione continua. Si lascia all'oscuro: dopo circa sei ore comincia a separarsi il ferricianuro d'Ag ammoniacale in splendidi cristallini; separati dal solvente, si lavano ripetutamente per decantazione con H_2O distillata, così si ottiene il sale purissimo.

Asciugato fra carta bibula e posto in vaso colorato si mantiene benissimo senza alterarsi.

Si poteva supporre che con tale procedimento si ottenessero altri ammoniacati diversi dai precedenti e che non si formano in altre condizioni.

Le analisi invece hanno dimostrato che la composizione di questi ammoniacati è sempre la stessa.

Determinazione dell'$H_3Fe(CN)_6$.

I. Gr. 0.4084 consumarono cm^3 17.8 di $Na_2S_2O_3$ = 0.089 di iodio.

Determinazione dell'$H_3Fe(CN)_6$.

Calcolato $^0/_0$ = 37.18 : trovato $^0/_0$ = 36.90.

II. Gr. 0.3237 consumarono cm³ 14.1 di $Na_2S_2O_3$ = gr. 0.0705 di iodio.

Calcolato % = 37.18 : trovato % = 36.86.

Determinazione dell'N.

I. Gr. 0 2244 hanno saturato 32.9 cm³ di H_2SO_4 N/10.

N Calcolato % = 20.60 : trovato % = 20.54.

II. Gr. 0 2668 hanno saturato cm³ 38.9 di H_2SO_4 N/10.

Calcolato % = 20.60 : trovato % = 20.41.

Mentre il Cl Ag dà con l'NH_3 una serie di ammoniacati solidi [1] il ferricianuro d'Ag anche in condizioni di esperienza diverse, dà sempre lo stesso sale. Nè se si sostituiscono all'NH_3 basi primarie come la metil e l'etilamina viene meno l'analogia di composizione dei sali che si ottengono: la loro formazione è diretta, immediata come le reazioni fra joni.

Un grammo di $AgNO_3$ si scioglie in 25 cm³ di acqua distillata; si aggiunge poi una soluzione al 40% di metilamina fino a completa soluzione; si precipita con ferricianuro potassico, aggiunto goccia a goccia.

Il metilammoniacato si separa in fiocchi color caffè chiaro: un eccesso di ferricianuro potassico rende il precipitato così polverulento che difficilmente si filtra.

Si lava per decantazione ripetutamente, si filtra alla pompa, si stende su piastra porosa, poi si pone in essicatore nel vuoto su $CaCl_2$ fino a costanza di peso.

Analizzato diede:

Calcolato per 2 $(Ag_3Fe(CN)_6)$. $5CH_3$. NH_2.

Determinazione dell'N.

I. gr. 0.2254 hanno neutralizzato cm³ 31.6 di H_2SO_4 N/10

Calcolato % = N 19.42; trovato % = 19.64

II. gr. 0.2354 ànno neutralizzato cm³ 33 di H_2SO_4 N/10

Calcolato % = N 19,42; trovato % = N 19,60.

L'etilammoniacato si ottiene operando in modo analogo. Un grammo di $AgNO_3$ si scioglie in etilamina al 40% si aggiunge, goccia a goccia, ferricianuro potassico (soluzione satura a freddo). Si separa così l'etilammoniacato sotto forma di polvere finissima, color rosso mattone, alle volte anche cristallino.

[1] Sur quelques combinaisons de l'ammoniaque avec divers sels d'argent Compt. rend., *118*, 1149 (1894).

Si opera in seguito come è stato sopra indicato per gli altir sali. A peso costante diede:

Calcolato per 2 $(Ag_3Fe(CN)_6).5C_2H_5.NH_2$.

Determinazione dell'$H_3Fe(CN)_6$

gr. 0.3515 di sostanza consumarono cm^3 13.6 di $Na_2S_2O_3$.

cm^3 1 .6 = gr. 0.0680 di Jodio

Determinazione dell'$H_3Fe(CN)_6$

Calcolato $^0/_0$ = 33,16; trovato $^0/_0$ = 32,76.

*Determinazione dell'*N.

I. gr. 0 2446 ànno neutralizzato cm^3 31.7 di H_2SO_4 $^N/_{10}$

Calcolato $^0/_0$ = N 18,38; trovato $^0/_0$ = N 18.16

II. gr. 0.2237 ànno saturato cm^3 29.1 di H_2SO_4 $^N/_{10}$

Calcolato $^0/_0$ = 18,38; trovato $^0/_0$ = 18.22.

Riassumendo gli ammoniacati descritti hanno la composizione:

ferricianuro d'Ag ammoniacale 2 $(Ag_3Fe(CN)_6).5NH_3$

ferricianuro d'Ag metilammoniacale 2 $(Ag_3Fe(CN)_6).5CH_3.NH_2$

ferricianuro d'Ag etilammoniacale 2 $(Ag_3Fe(CN)_6)$. $5C_2H_5.NH_2$.

Questi ammoniacati non ànno reazioni caratteristiche. Il ferricianuro d'Ag ammoniacale esposto all'aria perde NH_3; l'etil e il metiliammoniacato invece sono più stabili.

Tutti si decompongono con HCl e cloruri in ClAg e nel rispettivo acido o sale dell'$H_3Fe(CN)_6$; riscaldati, perdono la base, sviluppando anche HCN.

Ê certo che di questa serie si otterranno altri sali, impiegando le basi primarie e secondarie che sciolgono completamente il $AgNO_3$. Ho ricerche in corso, per stabilire, se è possibile, almeno per il ferricianuro d'Ag. la costituzione nelle soluzioni acquose di NH_3.

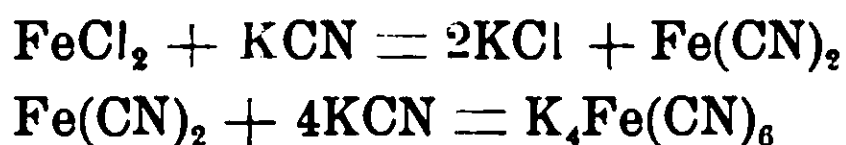
Ricerca qualitativa del complesso Fe(CN)$_6$.

Caratteristiche di questo complesso sono le note reazioni coi sali ferrici o ferrosi.

Quando questo complesso è combinato con elementi come zinco. piombo ecc. si ànno dei sali insolubili; allora si disgrega con una soluzione di Na_2CO_3 e si conferma in seguito la sua presenza colle citate reazioni.

La reazione positiva però non può sempre stabilire con sicurezza la presenza di questo gruppo. giacchè traccie di cianuro e

sali di ferro. dato l'ambiente alcalino. sono sufficienti per la sua formazione.

$$FeCl_2 + KCN = 2KCl + Fe(CN)_2$$
$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4Fe(CN)_6$$

Un metodo molto semplice e sicuro per la ricerca qualitativa del complesso $Fe(CN)_6$ è il seguente:

Alla sostanza da esaminare si aggiungono dei pezzetti di alluminio e HCl di media concentrazione; si ha così un abbondante sviluppo di idrogeno che, spostando l'elemento al quale il gruppo è combinato, libera l'acido ferrocianidrico.

Quando la reazione è cessata e il liquido limpido si filtra e si aggiungono poche goccie di $FeCl_3$ si manifesta col noto precipitato d'azzurro di Berlino.

In queste condizioni l'HCN, anche se presente, non forma coi sali di ferro il complesso $Fe(CN)_6$.

Sassari, Laboratorio di Chimica Farmaceutica della Regia Università.

Sopra alcuni derivati della dicanfora.

Nota di V. CASTELLANA e R. FERRERO.

(Giunta il 21 luglio 1910).

In continuazione alle ricerche intraprese l'anno scorso insieme al prof. Angeli sopra la decomposizione dei sali di argento di alcuni composti ossigenati dell'azoto, [1] fra cui non è certo priva d'interesse quella della pernitrosocanfora, che dà luogo alla pernitrosodicanfora, abbiamo studiato, dietro suo invito, il comportamento di questo interessante composto.

Nel precedente lavoro sono state descritte le decomposizioni dei sali d'argento della fenilidrossilammina, dell'acido mentonbisnitrosilico, dell'isofenilnitrometano, della pernitrosocanfora e della pernitrosodicanfora, che hanno confermato l'ipotesi emessa alcuni anni or sono; che in generale i sali di argento di questi acidi si

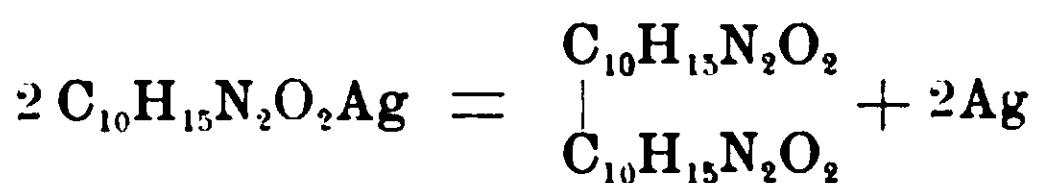
(1) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei (1909) vol. XVIII, pag. 38.

scindono facilmente allo stato umido in argento metallico ed in un prodotto di ossidazione del radicale acido:

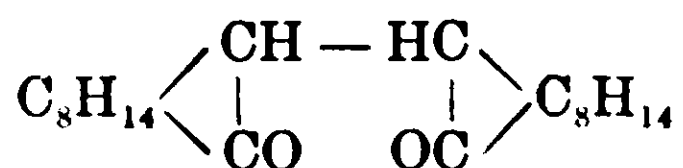
$$RAg = R + Ag$$

in cui R può subire a sua volta altre trasformazioni.

E' stato ammesso poi che nel caso della pernitrosocanfora il prodotto di ossidazione si isomerizzi per dare un composto stabile formato dall'unione di due gruppi canforici a mezzo del carbonio, e che il complesso — N_2O_2 — rimanga inalterato; quindi si è concluso col ritenere che con tutta probabilità il nuovo prodotto debba considerarsi come un derivato della dicanfora.

$$2\,C_{10}H_{15}N_2O_2Ag = \begin{array}{c} C_{10}H_{15}N_2O_2 \\ | \\ C_{10}H_{15}N_2O_2 \end{array} + 2Ag$$

Però non si avevano dei dati sperimentali che comprovassero queste vedute.

Ora, allo scopo di rilevare le analogie e le differenze di comportamento che passano fra la pernitrosocanfora e la pernitrosodicanfora, e per dimostrare sopratutto che la pernitrosodicanfora è realmente un derivato della dicanfora,

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH \\ | \\ CO \end{array}\right. \begin{array}{c} - \\ \\ \\ \end{array} \left.\begin{array}{r} HC \\ | \\ OC \end{array}\right\rangle C_8H_{14}$$

e che quindi il complesso — N_2O_2 — primitivo è rimasto inalterato, l'abbiamo sottoposta ad una serie di reazioni analoghe a quelle che sono state eseguite sopra la pernitrosocanfora.

Le esperienze descritte in questa Nota confermano pienamente la nostra ipotesi.

La pernitrosodicanfora, come è stato rilevato, ha, al pari della pernitrosocanfora, carattere acido dando luogo ad un sale sodico, ad un sale potassico, e ad un sale argentico il quale subisce a sua volta una scissione aanalog.

Facendo bollire per circa un'ora la soluzione acquoso-alcoolica del sale potassico in presenza di eccesso d'alcali, avviene una profonda decomposizione con perdita di idrogeno e di tre atomi di azoto sotto forma di composti ossigenati e di ammoniaca; e si ottiene un olio giallo bruno che, eliminato l'alcool, si rapprende per

raffreddamento in una massa cristallina gialla che dalla ligroina si ha in aghi fondenti a 191°.

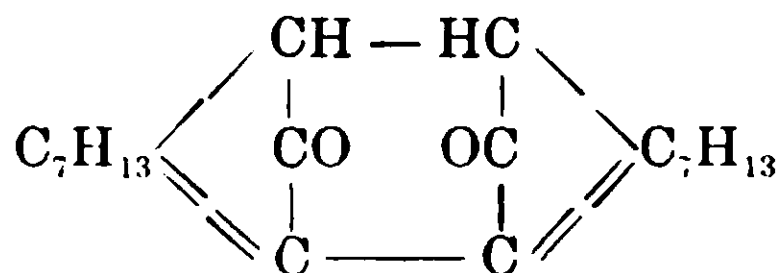
La nuova sostanza ha funzione basica, si scioglie facilmente in acido solforico diluito a freddo. e con acido picrico in soluzione eterea dà un picrato che fonde a 195°.

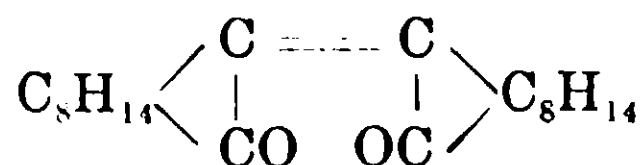
A nostro avviso ad essa spetta con tutta probabilità la formula di costituzione:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{ccc} C & \equiv\!\equiv & C \\ | & & | \\ C{:}NH & & OC \end{array}\right\rangle C_8H_{14}$$

e si può considerare come l'immina del dicanfenone.

Essa infatti, bollita con acido solforico diluito, elimina ammoniaca dando luogo ad un'altra bellissima sostanza cristallina, gialla. che dalla ligroina si ottiene in aghi che fondono a 192°-193°. Questo prodotto corrisponde, oltre che per la composizione, in tutti i suoi caratteri al dicanfanessandione preparato da Oddo [1] per azione del sodio sopra la bromocanfora, assegnandogli la formula:

$$C_7H_{13}\left\langle\!\!\left\langle\begin{array}{ccc} CH & - & HC \\ | & & | \\ CO & & OC \\ | & & | \\ C & \text{———} & C \end{array}\right\rangle\!\!\right\rangle C_7H_{13}$$

e che molti anni dopo è stato ottenuto anche da M. Malmgren [2] per azione della polvere di magnesio sopra la bromocanfora, attribuendogli la formula:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{ccc} C & = & C \\ | & & | \\ CO & & OC \end{array}\right\rangle C_8H_{14}$$

che a nostro avviso è la più verosimile perchè spiega bene il suo comportamento ed anche il colorito giallo.

L'interessante formazione di questo dichetone che, secondo la nomenclatura proposta da A. von Baeyer, a noi sembra più opportuno chiamare dicanfenone. dimostra che la sostanza da cui prende origine è realmente l'immina indicata.

E' degna di nota la tendenza nella pernitrosodicanfora a per-

(1) Gazz. chim. ital., XXVII, I, pag. 169 (1897).
(2) Berliner Berichte, 36. II, 2698 (1903).

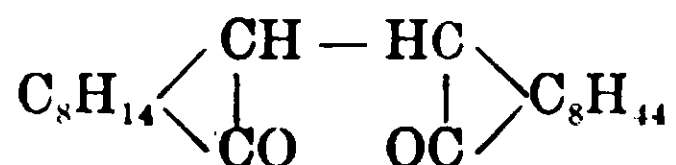
dere due atomi di idrogeno, ed a questo proposito è bene chiarire quanto era stato ammesso nel precedente lavoro sopra l'origine del prodotto di ossidazione del sale di argento di essa:

$$(C_{10}H_{14}N_2O_2\ Ag)_2 = C_{10}H_{13}N_2O_2)_2 + H_2 + 2\ Ag$$

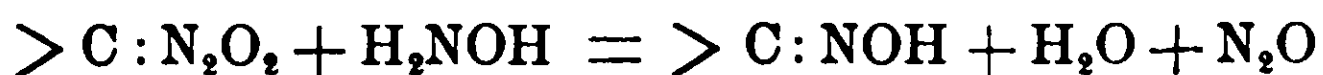
Siccome le analisi eseguite su tale prodotto corrispondono ad un composto che per ogni gruppo canforico contiene un atomo di idrogeno in meno, era stato supposto che, molto probabilmente, tale idrogeno venisse tolto dall' ossido di argento, che con tutta facilità si forma in ambiente alcalino ed agisce da ossidante.

Però, dopo i nuovi risultati sperimentali, siamo indotti ad interpretare tale perdita di idrogeno ammettendo che questa sostanza subisca una specie di ossidazione interna; ottenendo così: nel caso del sale potassico della pernitrosodicanfora, l'immina con due idrogeni in meno, nel caso del sale di argento, invece del tetramero un dimero contenente per ogni gruppo canforico un atomo di idrogeno in meno oltre quello perduto in seguito alla separazione dell'argento.

Abbiamo ancora caratterizzato il dicanfenone sia preparandone l'azina, identica a quella ottenuta da Oddo, sia riducendolo con zinco ed acido acetico a dicanfora [1].

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH - HC\\ |\qquad\quad |\\ CO\quad OC\end{array}\right\rangle C_8H_{14}$$

Che nella pernitrosodicanfora poi il complesso — N_2O_2 — sia rimasto inalterato, e che sia quindi identico a quello della pernitrosocanfora, resta provato dalle seguenti esperienze.

Come è noto, i pernitrosoderivati per trattamento con idrossilammina perdono protossido di azoto per dare le ossime dei chetoni primitivi:

$$>C:N_2O_2 + H_2NOH = >C:NOH + H_2O + N_2O$$

ed in modo perfettamente analogo agiscono con l'idrazina, la semicarbazide, e l'ammoniaca.

Sottoponendo la pernitrosodicanfora all'azione dell'idrossilammina si ottenne la diossima della dicanfora, la quale oltre che dal-

[1] Gazz. chim. ital., loco citato.

l'analisi è stata convalidata dal fatto che per trattamento con acido nitroso rigenera la pernitrosodicanfora. Per azione invece dell'idrazina si ebbe anche in questo caso perdita di due atomi di idrogeno, ottenendosi l'azina del dicanfenone identica a quella preparata direttamente da questo composto.

Per completare le nostre ricerche, abbiamo infine preparato dalla canfora inattiva la pernitrosocanfora, la pernitrosodicanfora, e l'immina del dicanfenone, ed abbiamo riscontrato in questi derivati le stesse proprietà chimiche dei derivati corrispondenti della canfora ordinaria; i punti di fusione sono un poco più bassi.

Canfora ordinaria	p. f. 176°	Canfora inattiva	p. f. 176°
Canforossima	p. f. 118°	Canforossima	p. f. 118°
Pernitrosocanfora	p. f. 42°	Pernitrosocanfora	p. f. 32°
Pernitrosodicanfora	p. f. 168°	Pernitrosodicanfora	p. f. 163°
Immina del dicanfenone	p. f. 191°	Immina del dicanfenone	p. f. 179°

PARTE SPERIMENTALE.

Immina del Dicanfenone — Mentre gli altri pernitrosoderivati come quelli della canfora, del fencone, del mentone, per azione energica degli alcali perdono tutto l'azoto per rigenerare i chetoni da cui derivano, la pernitrosodicanfora ne perde solamente una parte trasformandosi nella monoimmina del dicanfenone.

Si aggiunge alla pernitrosodicanfora un forte eccesso di potassa metilica e si porta tutto in soluzione con alcool scaldando a bagno-maria. Dopo circa dieci minuti di ebollizione si separa il sale potassico giallo che forma una densa poltiglia; disciolto con acqua, si pone a ricadere in un refrigerante munito di tubo a potassa, per evitare che venga decomposto dall'acido carbonico dell'aria, dando luogo ad un prodotto secondario già studiato il quale non è altro ohe pernitrosodicanfora meno una molecola di acido nitroso.

Durante l'ebollizione si nota un forte sviluppo gassoso, e verso la fine della reazione si formano gocciole oleose che galleggiano nel liquido. Dopo circa un'ora si distilla l'alcool, ed allora alla superficie del liquido acquoso si raccoglie uno strato di olio giallo bruno, che per raffreddamento solidifica in una massa la quale cristallizzata dalla ligroina si ottiene in aghi fondenti a 191°.

Prolungando l'ebollizione per molte ore avviene una decomposizione più profonda e le acque di lavaggio del composto ottenuto, acidificate con acido cloridrico, dànno un abbondante precipitato costituito da un acido che si presenta sotto forma di una polvere amorfa, grigia.

Questo acido decompone i carbonati alcalini formando i sali corrispondenti solubili in acqua, dà pure un sale di bario solubile, scioglie facilmente in alcool ed in etere, ed ha un punto di fusione assai basso. Esso però non è stato completamente studiato perchè per noi privo di interesse.

La formazione dell'immina del dicanfenone è dovuta evidentemente ad una reazione molto complessa. Si eliminano due atomi di idrogeno e tre di azoto sotto forma di protossido, di ammoniaca, riscontrata nella distillazione dell'alcool, e di acido nitroso che si trova in rilevante quantità nel liquido.

È molto solubile in tutti i solventi organici si scioglie a freddo nell'acido solforico diluito, e bollita a lungo lascia separare un composto giallo, cristallino, che non contiene azoto e corrisponde al dicanfenone; nel liquido si riscontra ammoniaca ma non vi è traccia di sostanza riducente.

Trattando l'immina in soluzione piridica con cloruro di benzoile si ha pure eliminazione di azoto originandosi lo stesso composto.

Ne viene dunque per l'immina la formula:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{ccc} C & = & C \\ | & & | \\ C{:}NH & & OC \end{array}\right\rangle C_8H_{14}$$

La determinazione di azoto ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,1115 di sostanza diedero cmc. 4.9 di azoto a 27° e 769 mm.

N $^0/_0$ trovato: 4.91; Calcolato per $C_{20}H_{29}NO$: 4.68.

Picrato dell'Immina — Mescolando soluzioni eteree concentrate di immina e di acido picrico precipita subito il picrato in fiocchi gialli che fondono a 195°. Il picrato risulta dall'unione di una molecola di immina con una di acido picrico:

Gr. 0,2030 di sostanza diedero cc. 19,8 di azoto a 25° e 763 mm.

N $^0/_0$ calcolato per $C_{20}H_{29}NO{:}C_6H_2(NO_2)_3OH$: 10,60; trovato: 10.87,

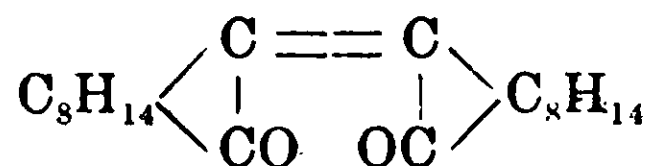
Dicanfenone. — Per azione dell'acido solforico diluito a caldo

l'immina viene facilmente idrolizzata, l'imminogruppo vien sostituito con l'ossigeno, e si ottiene il dichetone corrispondente.

Si scioglie l'immina in acido solforico diluito al 12 %, la soluzione filtrata, per eliminare un poco di resina, vien fatta bollire a ricadere; in tal modo si separa una sostanza gialla volatile col vapor d'acqua.

La reazione va quantitativa ed è terminata quando il liquido diventa pressochè incoloro. Il dicanfenone si ottiene quasi puro sotto forma cristallina, o basta ricristallizzarlo una volta dalla ligroina per averlo a punto di fusione costante 192-193°.

Nell'idrolisi dell'immina si elimina ammoniaca, riscontrata nel liquido, e si ha il dichetone:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{ccc} C & = & C \\ | & & | \\ CO & & OC \end{array}\right\rangle C_8H_{14}$$

Gr. 0,2178 di sostanza diedero gr. 0,6370 di CO_2 e gr. 0.1875 di H_2O. In cento parti:

Calc. per $C_{20}H_{28}O_2$: C 80,00; H 9,33, trovato: C 79,77; H 9,56.

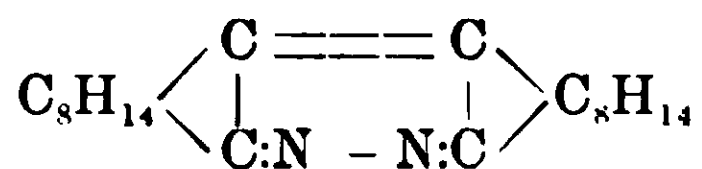
Il dicanfenone cristallizza bene dalla ligroina in aghi splendenti di color giallo citrino, è solubile in tutti i solventi organici e si mostra uguale al dicanfanessandione di Oddo.

Dicanfenonazina. — Per confermare l'identità del dicanfenone col dicanfanessandione di Oddo, è stata preparata l'azina corrispondente secondo le norme da lui indicate [1]. Mancando il cloridrato di idrazina è stato usato solfato di idrazina e cloruro di sodio nelle corrispondenti quantità calcolate.

Gr. 1 di dicanfenone sciolto in acido acetico glaciale venne mescolato alla soluzione di gr. 1,54 di solfato di idrazina e gr. 1,38 di cloruro di sodio in poca acqua, e si fece bollire a ricadere per 5 ore. Il precipitato che si forma sul principio si scioglie con l'ebollizione ed aggiungendo ancora un poco di acido acetico, quando la reazione è terminata, diluendo con molta acqua, precipita in piccola quantità una sostanza gialla che cristallizzata dall'etere di petrolio fonde a 153°. Neutralizzando il liquido filtrato con carbonato di sodio, precipita l'azina che, purificata dalla ligroina, cristallizza in squamette bianche lucenti che fondono a 200°.

[1] Gazz. chim. ital., l. c.

Corrisponde alla formula:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C=\!=\!=C\\ |\qquad\quad |\\ C:N\;-N:C\end{array}\right\rangle C_8H_{14}$$

Gr. 0,1744 di sostanza diedero cmc. 15 di azoto a 26° e 758 mm.
N % trovato: 9,52; calcolato per $C_{20}H_{28}N_2$: 9,45.

Non riduce il liquido del Fehling neppure dopo ebollizione con acido solforico diluito.

Dicanfora. — Il dicanfenone ridotto con zinco ed acido acetico, secondo le norme prescritte da Oddo, dà la dicanfora.

A gr. 1 di dicanfenone, sciolti in cmc. 6 di alcool assoluto, si aggiungono gr. 2 di polvere di zinco, ed in seguito a poco a poco, bollendo a ricadere, gr. 0,42 di acido acetico glaciale diluito con cmc. 2 di alcool assoluto. Si prosegue l'ebollizione finchè sia scomparso il color giallo, poi si filtra, si lava più volte il residuo con alcool assoluto bollente, ed evaporato il liquido a bagno maria, rimane una sostanza rosea che, lavata prima con acido cloridrico diluito, poi con acqua, viene cristallizzata dall'etere di petrolio.

La dicanfora così ottenuta fonde a 161° e corrisponde a quella di Oddo.

Gr. 0,1778 di sostanza diedero gr. 0,5160 di CO_2 e gr. 0,1602 di H_2O. In cento parti:

Calc. per $C_{20}H_{30}O_2$: C 79,47; H 9,93; trovato: C 79,15; H 10,01.

Azione dell'idrossilammina sulla pernitrosodicanfora. — La pernitrosodicanfora venne trattata con un eccesso di idrossilammina per ottenere una reazione completa.

Gr. 2 di cloridrato di idrossilammina sciolti in alcool metilico si aggiungono alla soluzione alcoolica di gr. 0,70 di sodio. Si filtra alla pompa il cloruro di sodio separatosi ed il liquido limpido viene unito alla soluzione di gr. 2 di pernitrosodicanfora in benzolo. Si forma subito un precipitato che si scioglie con l'ebollizione ed aggiungendo un poco di benzolo, si fa bollire per 6 ore, poi, distillato il miscuglio di alcool e benzolo, rimane l'ossima della dicanfora sotto forma di una massa pastosa. Dopo alcuni lavaggi con etere di petrolio, per liberarla da un poco di olio che l'impregna, vien cristallizzata dall'alcool o dallo xilolo.

Con questi solventi si distinguono due porzioni: una più solubile che purificata più volte si ottiene sotto forma cristallina e

fonde verso 240° decomponendosi; una pochissimo solubile che si presenta sempre sotto forma di fiocchi bianchi che fondono verso 275-280°.

Probabilmente si tratta di due diossime stereoisomere:

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. Gr. 0,2063 di sost. diedero gr. 0,5455 di CO_2 e gr. 0,1870 di H_2O.
II. Gr. 0,1492 di sost. diedero ccm. 11,5 di azoto a 21° e 750 mm.
III. Gr. 0,1715 di sost. diedero ccm. 13,2 di azoto a 25,5° e 750 mm.

In cento parti:

	Trovato			Calcolato
	I	II	III	per $C_{20}H_{32}N_2O_2$
C	72,11	—	—	72,28
H	10.07	—	-	9,64
N	—	8,80	8,68	8,43

Le analisi I e II vennero fatte con la sostanza a punto di fusione 275-280°, l'analisi III con quella a punto di fusione 240°.

Per confermare la formazione della diossima della dicanfora. una porzione fu sciolta in acido acetico e trattata con nitrito di sodio; si ottenne così la pernitrosodicanfora che, separata dal liquido neutralizzando con carbonato di sodio, e cristallizzata dall'etere, fondeva esattamente a 168° decomponendosi.

Azione dell'idrazina sopra la pernitrosodicanfora. — Anche in questo caso la pernitrosodicanfora è stata trattata con un forte eccesso di idrazina.

A gr. 2 di pernitrosodicanfora sciolta in benzolo si aggiungono gr. 2 di soluzione al 50 % di idrato di idrazina diluita con alcool. Si forma subito un precipitato che passa in soluzione con l'ebollizione e con l'aggiunta di altro benzolo. Si fa bollire tutto a ricadere per 6 ore, in seguito, distillato il miscuglio di alcool e benzolo. rimane l'azina sotto forma di una massa pastosa, giallognola. Si ottiene pura solo dopo molte cristallizzazioni dall'etere di petrolio contenendo una parte oleosa gialla che difficilmente si separa, e allora si presenta sotto forma di squamette bianche, lucenti, amare, che fondono a 197-198°.

All'analisi si ebbe:

Gr. 0,1548 di sostanza diedero cmc. 13 di azoto a 20° e 763 mm.

N % trovato: 9,64; calcolato per $C_{20}H_{28}N_2$: 9,45.

Per le sue proprietà essa si mostra analoga alla dicanfenonazina preparata dal dicanfenone; non riduce il reattivo del Fehling neppure dopo averla bollita con acido solforico diluito.

Picrato. — Con acido picrico in soluzione eterea forma subito il picrato che si separa in cristallini gialli fondenti a 220°.

Gr. 0,1833 di sostanza diedero gr. 0,3985 di CO_2 e gr. 0,1036 di H_2O. In cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{28}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$: C 59,42 ; H 5,90.

Trovato : C 59,30 ; H 6,28.

Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

Velocità di soluzione anodica del nichelio in H_2SO_4 $^N/_1$.

Nota I di C. RUSSO.

(*Giunta il 4 aprile 1910*).

Nello studio della passività dei metalli fu presa in considerazione già da tempo la soluzione degli anodi metallici, attivi e passivi, al passaggio della corrente, e ciò fecero Le Blank e Levi [1] particolarmente per il nichelio, del quale studiarono il comportamento anodico a diverse temperature e in rapporto a vari elettroliti. Ma gli autori si limitarono a stabilire di quanto la perdita di peso dell'anodo si scosta da quella calcolata in base alla legge di Faraday. Anche Sackur [2] riprese lo studio della soluzione anodica da questo punto di vista e studiò in particolare il comportamento del nichelio in presenza di H_2SO_4 a diverse concentrazioni.

In complesso l'argomento della soluzione anodica dal punto di vista della velocità di soluzione non era stato trattato in modo speciale da nessuno. Messomi in quest'ordine d'idee e guidato da certe vedute teoriche sul meccanismo delle reazioni anodiche ho studiato la velocità di soluzione del nichelio passivo in H_2SO_4 $^N/_1$ a diverse intensità di corrente. I risultati ottenuti mi permettono

(1) M. Le Blank und M. G. Levi, Boltzmann Zeitschrift 1904.
(2) O. Sackur, Zeitschr. f. Elektr., XIV, 607, 1908.

altresì di dimostrare l'esistenza di un punto caratteristico di minima velocità.

L'espressione analitica della velocità di soluzione è quella di una derivata parziale in rapporto al tempo: in termini espliciti, indicando con n la velocità e con N la quantità di nichelio disciolto al tempo t, si ha l'espressione:

$$n = \frac{dN}{dt}$$

In ordine alla quantità misurabile N si può dire in generale che essa dipende da un buon numero di fattori, i quali sotto certi punti di vista si possono riguardare come variabili indipendenti: tali fattori sono l'estensione della superficie elettrodica e lo stato fisico-chimico del metallo, la natura e la concentrazione dell'elettrolito, la temperatura. il tempo e l'intensità della corrente.

Quanto all'estensione della superficie ho scelto per le mie esperienze un elettrodo di circa 13 cm^2. In ordine poi allo stato fisico-chimico del metallo è da notare che basta definire esattamente lo stato iniziale, poichè solo questo si può far variare a volontà secondo il trattamento preliminare dell'elettrodo. Durante l'elettrolisi lo stato dell'anodo non è più da riguardare come variabile indipendente, ma invece come funzione di quello iniziale e dei parametri che definiscono i cambiamenti fisici e chimici prodotti dalla corrente.

Le mie esperienze furono condotte con lo stesso elettrodo in due condizioni iniziali differenti. In una prima serie di esperienze il metallo presentava superficie liscia ed era stato previamente intaccato, avendolo fatto funzionare da anodo per un certo tempo: le misure s'iniziavano quando immergendo nel bagno l'elettrodo, previamente lavato con acqua e disseccato a mite calore, si osservava al passaggio d'una corrente di data intensità sempre la stessa differenza di potenziale ai morsetti.

In una seconda serie d'esperienze l'elettrodo presentava superficie nettamente granulosa, per averlo fortemente intaccato precedentemente.

In ambo i casi l'anodo era collocato fra due catodi paralleli di nichelio. che prima di ogni esperienza si saturavano d'idrogeno lanciando nel bagno elettrolitico una corrente della stessa intensità di quella assegnata per l'esperienza, e ciò si faceva per mezzo

di un anodo ausiliario. Durante questa preparazione si agitava il liquido con una corrente d'idrogeno: la soluzione presentava allora aspetto lattiginoso per le numerose bollicine d'idrogeno e d'ossigeno disseminate in tutta la massa. alcune delle quali aderivano all'anodo principale.

Questo trattamento preliminare del bagno e degli elettrodi mirava a due scopi: il primo quello di conferire ai catodi il massimo di polarizzazione corrispondente all'intensità prescelta, per modo che occorresse poi minor tempo a raggiungere una differenza di potenziale costante ai morsetti; l'altro scopo era di evitare, colla presenza delle bollicine aderenti all'anodo. il presentarsi del così detto periodo transitorio di attività, che l'elettrodo suole manifestare con piccole densità di correnti.

Già Le Blank e Levi avevano costatato questo fatto, il quale molto verosimilmente è da attribuire a speciali resistenze passive. che si appongono al prodursi della nuova fase « ossigeno gassoso ». Ora per analogia coi fenomeni della stessa natura, per esempio con quello dell'ebollizione, è legittimo pensare che colla preesistenza delle bollicine gassose si riesca a impedire quello stato transitario di equilibrio instabile. Io non ho dati sufficienti per dimostrare che ciò avvenga sicuramente: sta però il fatto che. da che operai nelle condizioni sopra esposte, non mi si presentò più, per sei esperienze consecutive, il caso dell'attività temporanea, che soleva invece manifestarsi alle intensità di 0.2 e 0.3 ampère.

L'elettrolito impiegato era dell'acido solforico $^{N}/_{1}$ contenente una piccola quantità di solfato di nichelio (corrispondente a circa gr. 0.1 di nichelio). L'aggiunta del sale fu fatta perchè con soluzione pura di H_2SO_4 tendono a prodursi nel bagno dei cambiamenti di concentrazione e di composizione, i quali possono influire sulla velocità di soluzione. I primi, a dir vero, si possono senz'altro trascurare, data la piccola solubilità del nichelio passivo; ma non si può dire altrettanto dei cambiamenti di composizione. Basterebbe infatti che il solfato di nichelio potesse agire da catalizzatore su qualcuna delle reazioni anodiche perchè la velocità di soluzione acquistasse un decorso più o meno rapido col tempo.

Vero è che teoricamente basterebbe definire esattamente le condizioni iniziali di concentrazione e di composizione del bagno; ma in pratica è più semplice operare in modo che le condizioni

iniziali si mantenessero inalterate durante tutto il corso delle esperienze. per modo che N potesse risultare semplicemente proporzionale al tempo. Resta così giustificata l'aggiunta iniziale di quella quantità di solfato di nichelio e la precauzione usata di mantener costante la concentrazione del sale, prelevando di tempo in tempo un certo volume di liquido e rimpiazzandolo con altrettanto di soluzione N/1 di H_2SO_4. La frequenza con cui si faceva quest'operazione dipendeva caso per caso dalla quantità di nichelio che entrava in soluzione.

Operando in queste condizioni [1] potei costatare che effettivamente la quantità N si mantiene con molta approssimazione proporzionale al tempo. Infatti in due esperienze di prova ebbi i seguenti risultati:

Intensità 0,5 ampère TABELLA I.

Tempo	Differenza di potenziale	mg. di Ni disciolti	Velocità di soluzione
10'	2,40	4,5	0,450
20'	2,40	8,9	0,445
30'	2,40	13,3	0,443

Velocità media 0,446.

Intensità 0,3 ampère TABELLA II.

Tempo	Differenza di potenziale	mg. di Ni disciolti	Velocità di soluzione
10'	2,30	4,8	0,480
20'	2,30	9,3	0,465
30'	2,30	13,8	0,460

Velocità media 0,468.

[1] Tutte le esperienze furono condotte alla temperatura ambiente di 15°-16°.

Coteste esperienze furono eseguite con un elettrodo a superficie liscia, che poi venne utilizzato per una serie di esperienze fatte in condizioni speciali con un catodo di platino coperto d'idrogeno. Per le esperienze nelle condizioni descritte usai un altro elettrodo di nichelio, e limitai il tempo ad un massimo di 30' e l'intensità ad un massimo di 1 ampère. La ragione di queste limitazioni sta in ciò che, per avere dati comparabili, bisognava mantenere costanti le condizioni di superficie dalla prima all'ultima esperienza d'una data serie ed occorreva perciò limitare il più che possibile l'intacco dell'elettrodo. Per questa ragione appunto, una volta accertata la proporzionalità fra N e t nel caso della superficie liscia, non feci più di una misura per ogni intensità di corrente. Nel caso della superficie granulosa si fecero due o tre determinazioni per ogni intensità: però anche qui bisognava aver cura di non oltrepassare un certo limite di corrosione, oltre il quale l'elettrodo prendeva a sgretolarsi.

Il dispositivo sperimentale è rappresentato dalla figura sottostante. C è la cella elettrolitica nella quale si vedono i due catodi

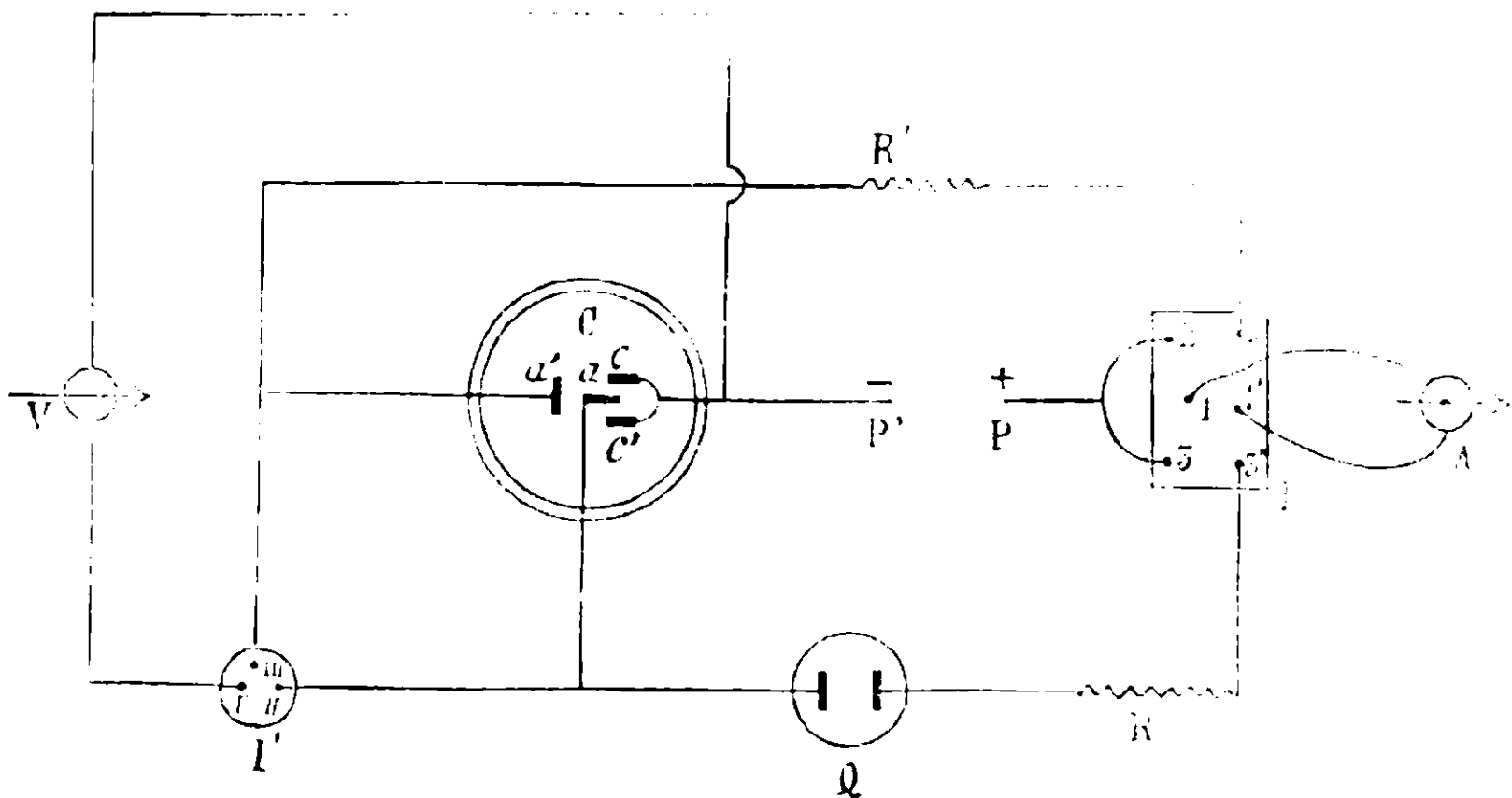



FIG. 1.

c e c' in diretto collegamento col polo negativo P' della sorgente elettrica, l'anodo principale *a* e l'anodo ausiliario *a'*. Il polo positivo P della batteria comunica coi due pozzetti estremi 2 e 3 di un commutatore di Polchl I, mentre gli altri due pozzetti 2' e 3' corrispondenti ai primi, comunicano rispettivamente coi due anodi; i pozzetti di mezzo 1 e 1' comunicano coi morsetti dell'ampero-

metro A. Il circuito principale che dà passo alla corrente fra *a* e c. e' comprende una resistenza R ed un voltametro a rame Q; il circuito secondario porta l'anodo ausiliario *a'* ad una resistenza R.

La corrente passa sempre per l'amperometro qualunque sia il circuito che si chiude: così inclinando la parte mobile del commutatore nel senso da stabilire le comunicazioni 1-3 e 1'-3' la corrente attraversa il circuito principale seguendo il cammino P 31 A 1' 3' R Q a (c, e') P'; inclinando nel senso opposto il circuito diventa P 21 A 1' 2' R' a' (c,c') P'.

Per leggere la differenza di potenziale ai morsetti serve il voltametro V, il quale da una parte comunica direttamente coi catodi e dall'altro per mezzo del commutatore a pozzetti I' coll'anodo *a* o *a'* secondo il contatto I-II o I-III.

Per ogni esperienza si regolavano le resistenze R ed R' in modo da avere l'intensità assegnata; si chiudeva tosto il circuito secondario e quando la differenza di potenziale ai morsetti era divenuta costante si mandava la corrente per il circuito principale. Dopo il tempo assegnato s'interrompeva la corrente, si estraeva dal bagno l'anodo *a*, che si lavava con acqua, s'asciugava fra carta e si disseccava al calore irradiato da una lastra metallica previamente riscaldata: indi si lasciava raffreddare in essicatore per la pesata.

Ecco il prospetto dei risultati ottenuti con l'elettrodo a superficie debolmente intaccata:

TABELLA III.

Intensità in ampère	Diff. di pot. in volt	mg. di Ni disciolti in 20'	Velocità di soluzione	
			trovata	calcolata
0,20	2.40	6,7	0 34	0.34
0.25	—	—	—	0,335
0.30	2,50	6,6	0.33	0,33
0,35	—	—	—	0,325
0,40	2,55	6,4	0,32	0,32
0 45	—	—	—	0,36
0.50	2,65	8.1	0,40	0,39
0.55	—	—	—	0,43
0,60	2,70	9,4	0.47	0.46
0,65	—	—	—	0,49
0,70	2,80	10.6	0,53	0.52
0,75	—	—	—	0,56
0,80	2,85	11,8	0.59	0,59
0,85	—	—	—	0.63
0.90	2 90	13,1	0,66	0,66
0.69	—	—	—	0.69
1,00	2,95	14,4	0.72	0.72

Per spiegare come sono stati calcolati i numeri dell'ultima colonna si consideri prima la rappresentazione geometrica dei risultati (fig. 2). Nell'asse delle ascisse sono riportate le intensità di corrente e nell'asse delle ordinate le velocità: come si scorge dalla figura all'intensità 0.4 corrisponde un punto M di minima velocità (nel senso fisico-chimico); a sinistra di questo punto la velocità è decrescente e i punti figurativi si trovano sopra una retta AM.

A destra invece la velocità è crescente, ma sempre i punti fi-

gurativi si trovano sopra una retta MB. In conclusione la veocità di soluzione. a destra o a sinistra di M. è funzione lineare dell'intensità, e questa funzione è decrescente per $i < 0.4$ e crescente per $i > 0.4$.

Per calcolare i coefficienti di queste due funzioni si son presi i valori delle velocità a 0.2, 0.4 e 1.0 ampère e si sono ottenute e espressioni

$$n = \frac{1}{3}(0.17 + 2\,i) \text{ a destra} \qquad n = 0.36 - 0.1 \times i \text{ a sinistra}$$

Mediante queste relazioni si son calcolati gli altri valori della velocità, che combinano molto bene coi valori trovati sperimen-

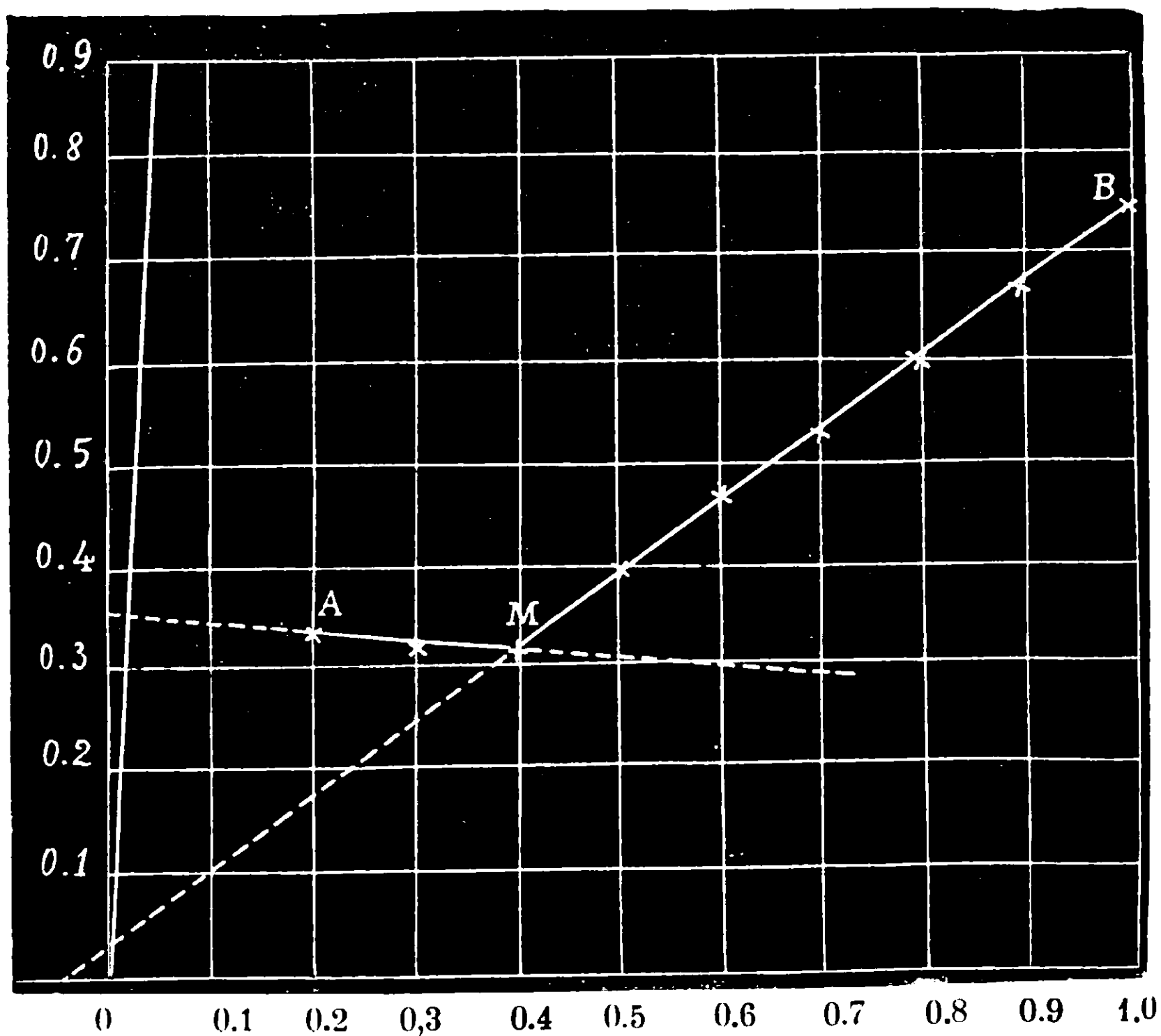



Fig. 2.

talmente, la qual cosa del resto corrisponde al fatto geometrico che i punti figurativi o appartengono alle rette AM, MB o ne distano di molto poco.

Da questa serie di esperienze però, se risulta chiara la proprietà dei punti a destra di M di rappresentare cioè una funzione lineare crescente. non si può dire altrettanto per i punti a sinistra, poichè le differenze nei valori delle ordinate sono molto piccole e si potrebbero far rientrare nei limiti degli errori sperimen-

tali. Si potrebbe per es. supporre che la velocità a sinistra si mantenesse costante e che la retta dei punti figurativi, invece di essere leggermente inclinata sull'asse delle ascissi dovesse essere parallela. Il dubbio però resta eliminato quando si considerano i valori della seconda serie di esperienze, fatte con l'elettrodo a superficie granulosa.

Siccome in questo caso la proporzionalità fra N e t non è così perfetta come precedentemente, furono determinati per una stessa intensità due o tre valori di N e si prese la media dei risultati. Ecco il prospetto dei valori:

TABELLA IV.

Intensità in ampère	Diff. di pot. in volt	mg. di Ni disciolto in			Velocità di soluzione	
		10'	20'	30'	trovata	calcolata
0.20	2,23	6.5	12,9	20.3	0.66	0.66
0,25	—	—	—	—	—	0,58
0.30	2.31	4.5	11,0	15,0	0,50	0.49
0.35	—	—	—	—	—	0,41
0.40	2.38	3,2	6.4	»	0.32	0.32
0.45	—	—	—	»	—	0.38
0,50	2.42	4,7	8.8	»	0,45	0,45
0,55	—	—	—	»	—	0.51
0,60	2,46	5.5	12.2	»	0,58	0,57
0.65	—	--	—	»	—	0.63
0.70	2,50	6,9	13 1	»	0.68	0,70
0,75	—	—	—	»	—	0,76
0,80	2.55	8,3	15.9	»	0,82	0 82

Rappresentando geometricamente i risultati (*fig. 3*) si vede che anche in questo caso si presentano le stesse particolarità di prima:

esiste cioè a 0.4 un punto di minimo dal quale escono le rette AM. MB: su queste rette giacciono quasi tutti i punti figurativi e quelli che non vi appartengono sono sempre molto vicini. Le equazioni corrispondenti a queste rette, dedotte dai valori della velocità a 0.2, 0.4 e 0.8, sono:

$$n = -0.18 + 1.25\,i \text{ a destra} \qquad n = 1 - 1{,}7\,i \text{ a sinistra}$$

e con queste equazioni si son calcolati i valori dell'ultima colonna.

Per studiare l'influenza della polarizzazione catodica e dell'agitazione del liquido sulla velocità di soluzione eseguii delle espe-

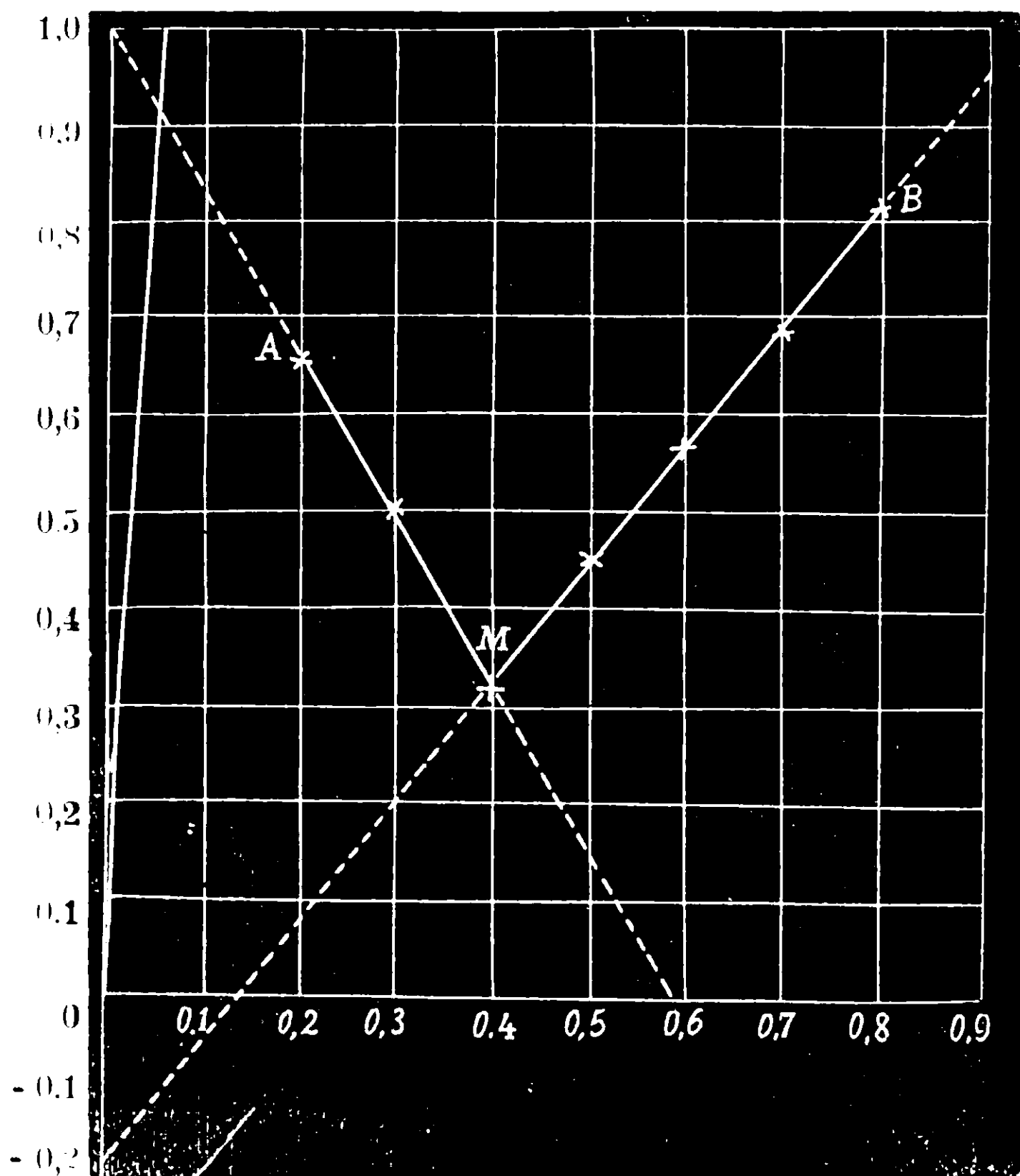



Fig. 3.

rienze con un catodo di platino a grande superficie. servendomi di una capsula di platino quale s'impiega nell'analisi elettrolitica. La superficie del platino veniva previamente coperta d'idrogeno perchè non occorresse molto tempo per raggiungere un grado di polarizzazione quasi costante. L'agitazione del liquido si effettuava

per mezzo dello sviluppo delle bolle. L'elettrodo era quello stesso che mi servì a stabilire la proporzionalità fra N e t: solamente era stato fortemente intaccato per ridurlo a superficie granulosa. In queste condizioni, com'era d'aspettarsi, mancava la proporzionalità fra la quantità di nichelio disciolto ed il tempo e bisognava per ogni intensità di corrente fare un certo numero di determinazioni in tempi differenti. La differenza di potenziale ai morsetti, a partire da uno stesso valore iniziale, cresceva gradatamente col tempo; per questa ragione nelle tabelle che seguono si leggono tre valori: i due estremi sono rispettivamente il valore iniziale e finale, e quello di mezzo il valore della differenza di potenziale medio.

Per ogni intensità è stata calcolata la velocità di soluzione media fra 0' e 30', facendo il rapporto N: t per ogni valore di t e prendendo la media dei quozienti.

Un criterio per giudicare dell'esattezza delle determinazioni nei diversi tempi si trova nella condizione che al tempo zero deve corrispondere un valore nullo di N. S'immagini infatti di costruire per i valori di $t = 5, 10, 15, 20, 25, 30$ un polinomio d'interpolazione Lagrange: si ha

$$N = \sum_{x=5}^{x=30} \frac{Nx}{\varphi'(x)} \frac{\varphi(t)}{t-x}$$

Per ogni valore di x il coefficiente di N_x, vale a dire $\frac{1}{\varphi'(x)} \frac{\varphi(t)}{t-x}$, è un polinomio di 5^0 grado in t: indicando con α_x il termine di questo polinomio indipendente da t, si avrà

$$N = \sum_{x=5}^{x=30} \alpha_x Nx + \psi$$

dove ψ rappresenta la somma di tutti i termini contenenti t come fattore. Per $t = o$ la funzione ψ si annulla e resta

$$No = \sum_{x=5}^{x=30} \alpha_x Nx$$

Ma poichè si sa che $N_0 = o$ dev'essere

$$\sum_{x=5}^{x=30} \alpha_x Nx = O$$

ovvero, calcolando i coefficienti α

$$12. \times N_5 - 1.5 \times N_{10} + 1.33 \times N_{15} - 0.75\,N_{20} + 0.24\,N_{25} - 0.033\,N_{30} = 0$$

Sostituendo in questa equazione al posto di $N_5 \ldots\ldots N_{30}$ i valori sperimentali dovrà risultare la somma delle quantità positive eguale a quella delle quantità negative. Ciò evidentemente non può verificarsi rigorosamente, perchè ogni esperienza comporta degli errori e inoltre il polinomio d'interpolazione è una espressione approssimata della funzione N, ma si verificherà con maggiore o minore approssimazione secondo il grado di esattezza delle determinazioni.

Intensità 0.2 TABELLA V.

Tempo	Differenza di potenziale	mg. di Ni disciolto	Velocità media
0	—	0 0	
5'	1,97-1,98-2,00	3.8	
10'	1,97 2.04-2,12	7.1	
15'	1,97-2.06-2.14	10 0	0,68
20'	1,97-2.06-2,14	13.5	
25	1,97-2.06-2,15	15,7	
30'	1.97-2.06-2 15	19.2	

Somma delle quantità positive + 21.63

Somma delle quantità negative — 21.33

Intensità 0,3 — **Tabella VI.**

Tempo	Differenza di potenziale	mg. di Ni disciolto	Velocità media
0	—	0,0	
5'	2,05-2,07-2,09	3,5	
10'	2,05-2,07-2,10	6,3	
15'	2,05-2,07-2,10	9,1	0,63
20'	2,05-2,07-2,10	12,6	
25'	2.05-2.07-2,10	14,9	
30'	2,05-2.10-2.15	18,0	

Somma delle quantità { positive + 19,88 ; negative — 19,49

Intensità 0,4 — **Tabella VII.**

Tempo	Differenza di potenziale	mg. di Ni disciolto	Velocità media
0	—	0.0	
5'	2.10 2,12-2,14	3,3	
10'	2,10-2,12-2.15	5,4	
15'	2,10-2,12-2,15	9,3	0 61
20'	2,10-2.14-2,17	12,8	
25'	2.10-2,15-2,20	15.1	
30'	2,10-2.17-2,25	17.4	

Somma delle quantità { positive + 19.95 ; negative — 18,27

Intensità 0,5 — TABELLA VIII.

Tempo	Differenza di potenziale	mg. di Ni disciolto	Velocità media
0	—	0,0	
5'	2.20-2.21-2,22	3,5	
10'	2.20-2.22-2,25	6,0	
15'	2.20-2,22-2.25	9,6	0,64
20'	2.20-2.22-2,25	12,9	
25'	2,20-2,24-2,27	16,4	
30'	2,20-2.25-2,30	19.5	

Somma delle quantità { positive + 20.30 / negative — 19.29

Intensità 0.6 — TABELLA IX.

Tempo	Differenza di potenziale	mg. di Ni disciolto	Velocità media
0	—	0,0	
5'	2,25-2,26-2,26	3.8	
10'	2,25-2,26-2.26	6,5	
15'	2,25-2 28-2.32	9,1	0.67
20'	2.25-2.28-2.32	13,2	
25'	2.25-2,28-2.32	17,4	
30'	2,25-2 30-2.35	19.9	

Somma delle quantità { positive + 20,84 / negative — 20.31

Intensità 07, TABELLA X.

Tempo	Differenza di potenziale	mg. di Ni disciolto	Velocità media
0	—	0,0	
5'	2,30-2.32-2.34	3,9	
10'	2.30-2.32-2.34	7.1	
15'	2.30-2.325-2.35	10,9	0.71
20'	2.30-2.325-2,35	14.8	
25'	2.30-2.325-2,35	16.4	
30'	2.30-2,35-2,40	20.6	

Somma della quantità { positive + 23.11; negative — 22,43 }

Facendo la rappresentazione geometrica risulta la figura sottostante (*fig. 4*), la quale fa vedere che si ripresentano ancora una volta le stesse proprietà di prima. Le rette uscenti dal punto di minimo corrispondono alle due equazioni

$n = 0.49 + 0.3 \times i$ a destra $\quad$ $n = 0.75 - 0.35\, i$ a sinistra

e mediante queste si calcolano i valori dell' ultima colonna della tabella n.° 11.

Sin'ora è stata presa in considerazione la velocità di soluzione dell'elettrodo allo stato passivo, e s'è dimostrato che vale in generale la relazione

$$n = a + b\, i$$

dove i coefficienti a e b prendono due valori ben determinati per $i < 0.4$ e due altri valori per $i > 0.4$. Questa relazione vale anche in particolare nei caso dell'attività, in cui il metallo si scioglie secondo la legge di Faraday e la velocità risulta proporzionale all' intensità. I coefficienti della formula superiore diventano in particolare

$$a = o \quad b = 18.2$$

TABELLA XI.

Intensità	Differenza di potenziale media	Velocità media	
		trovata	calcolata
0,20	2,04	0,68	0,68
0.25	—	—	0,66
0,30	2,07	0,63	0,645
0,35	—	—	0,63
0,40	2,14	0,61	0,61
0,45	—	—	0,625
0,50	2.23	0,64	0,64
0,55	—	—	0,655
0.60	2,28	0,67	0,67
0,65	—	—	0.685
0,70	2,33	0,71	0,70

e i punti figurativi stanno perciò sopra una retta uscente dall'origine delle coordinate (che si vede tracciata in tutti i diagrammi precedenti).

L'intensità critica i_k alla quale avviene il passaggio dallo stato attivo al passivo sta intorno a 0.1 ampère: però in condizioni speciali questo passaggio può essere impedito da speciali resistenze passive. Potei infatti osservare che immergendo l'elettrodo nel bagno privo di bollicine gassose e chiudendo il circuito, senza punto agitare il liquido, l'elettrodo si manteneva attivo sino all'intensità di 0.4 ampère, come dimostra il seguente prospetto

TABELLA XII.

Intensità	Differenza di potenziale	mg. di Ni disc. in 10′	Velocità di soluzione	
			trovata	calcolata
0,1	0,62	17,7	1,77	1,82
0,2	0,72	35,7	3,57	3,64
0,3	0,80	53,6	5,36	5,46
0,4	0,85	72,8	7,28	7,28

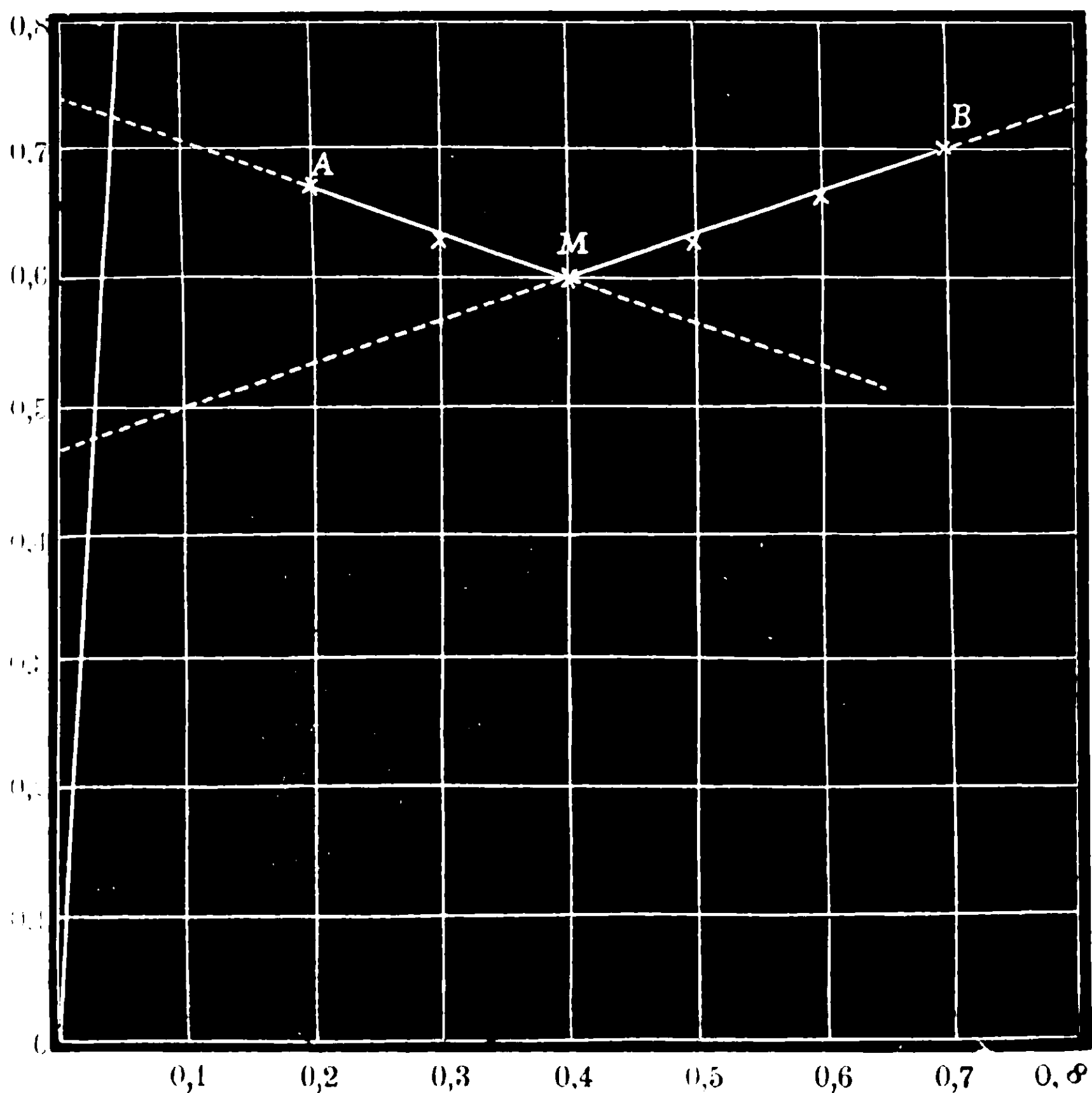



FIG. 4.

Riassumendo la velocità di soluzione anodica del Ni in soluzione N/1 di H_2SO_4 presenta le seguenti proprietà:

Per i primi valori dell'intensità di corrente la velocità è proporzionale all' intensità della corrente e i punti figurativi stanno sopra una retta uscente dall'origine (retta di attività).

A partire da una certa intensità critica, che normalmente sta intorno a 0.1 ampère, l'elettrodo è passivo e la velocità di soluzione decresce più o meno rapidamente secondo una funzione lineare dell'intensità.

All'intensità di 0.4 ampère corrisponde nettamente un punto di minimo (nel senso fisico chimico).

A partire da questo minimo la velocità cresce secondo una funzione lineare dell'intensità.

Suil' interpretazione di questi fatti riferirò in una prossima nota: qui intanto tengo ad esprimere i miei più vivi ringraziamenti al Ch.mo Prof. R. Nasini per l' ospitalità offertami nel suo Laboratorio nell'esecuzione di questo lavoro.

Istituto di Chimica generale. R. Università di Pisa. Marzo 1910

Confronto tra la velocità di soluzione e la polarizzazione anodica del nichelio in H_2SO_4 $N/_1$.

Nota di C. RUSSO.

(Giunta il 9 luglio 1910)

In una nota precedente (1) esposi i risultati sperimentali sulla velocità di soluzione del nichelio passivo in H_2SO_4 $N/_1$ e mostrai come tale velocità si possa esprimere analiticamente per mezzo di due funzioni lineari dell'intensità di corrente: una decrescente ed applicabile ai valori non superiori a 0.4 ampère, l'altra crescente ed applicabile ai valori non inferiori.

Scegliendo per la rappresentazione geometrica un sistema di assi ortagonali e riportando sull'asse delle ascisse l'intensità e su quello delle ordinate la velocità di soluzione si ottengono due rette convergenti in un punto, che può con linguaggio ordinario chiamarsi un punto di minimo ma che a rigor di termine è un vero punto singolare, il quale segna il passaggio della velocità da un certo andamento ad un altro ben distinto.

In ordine alla causa che determina tale cambiamento si può dire a priori che con ogni probabilità si deve al manifestarsi della

(1) Gazz. chim. ital.,

reazione elettrochimica $HSO'_4 + ⊕ = HSO_4$; poichè fra le reazioni primarie che possono avvenire all'elettrodo quella che si presenta da ultima è certamente la scarica degli ioni HSO'_4, ed inoltre è probabile che i residui acidi HSO_4 abbiano azione chimica diretta o indiretta sul nichelio.

Su questa interpretazione si ritornerà in seguito; per ora mi sembra più opportuno fermare l'attenzione sul fatto che la velocità di soluzione per i primi valori dell'intensità mostra il carattere di funzione decrescente. Ciò sta ad indicare indubbiamente che a partire dall'intensità critica alla quale avviene la passivazione del metallo, crescendo l'intensità di corrente cresce pure il grado di passivazione dell'elettrodo. Per altro è da osservare che il grado di passività non è il solo fattore che influisca sulla velocità di soluzione: ma c'è da tener conto anche delle concentrazioni delle sostanze attive, oltre che il nichelio, presenti nello strato limite ad immediato contatto coll'elettrodo.

E non apparrà allora strano il supporre che anche al di sopra di 0,4 ampère, quando cioè la velocità è crescente, il grado di passivazione continui ad elevarsi, come per le intensità minori: vorrà dire semplicemente che alle intensità maggiori si producono delle nuove reazioni chimiche tali che per esse l'influenza della concentrazione dei corpi attivi sulla velocità si faccia sentire più che non l'influenza del grado di passivazione.

Per avere indicazioni sperimentali sulle cause di queste variazioni ho studiato il decorso della polarizzazione anodica nelle condizioni che qui passo brevemente a descrivere.

Il metodo seguito per la misura delle forze elettromotrici è stato quello di compensazione, con l'uso d'un elettrodo ausiliario al calomelano; ho evitato naturalmente l'introduzione di cloro-ioni nella cella elettrolitica col far pescare il tubetto dell'elettrodo normale in una soluzione di KCl, e in questa pure la branca di un sifone, ripieno di H_2SO_4 N/1, che stabiliva la comunicazione con l'acido della cella; le due soluzioni di H_2SO_4 e KCl erano separati da una membrana.

Poichè volevo ottenere soltanto valori relativi non ho tenuto conto del salto di potenziale al contatto delle due soluzioni nè in generale di qualunque causa che poteva alterare la polarizzazione anodica di una quantità costante.

L'anodo di nichelio si trovava fra due catodi pure di nichelio simmetricamente disposti come nelle precedenti determinazioni di velocità di soluzione e ciò per assicurare una distribuzione uniforme della densità di corrente in tutta l'estensione della superficie anodica: inoltre per non alterare l'andamento delle linee di forza ho lasciato libero la spazio compreso fra l'anodo e i catodi immergendo la branca del sifone fuori di cotesto spazio.

TABELLA n. 1.

J	l	l — 9,5 J	π	$\alpha + \beta \log J$
0.10	52,9 [1]	51,95	1.491	1,493
0.15	54.7	53,28	1,529	1,525
0,20	56,0	54.10	1,553	1,547
0.25	57,0	54,63	1,568	1,565
0,30	58,0	55,15	1,583	1,579
0.35	58,9	55,58	1,599	1,591
0,40	59,6	55.80	1.602	1,601
0,50	61,1	56,35	1,617	1,619
0,60	62,6	56,90	1,633	1,633
0,70	64,1	57,45	1,649	1,645
0,80	65,5	57,90	1.662	1,656
0.90	66,5	57.95	1,664	1,665
1,00	67.8	58,30	1,673	1,673

In tali condizioni bisognava naturalmente tener conto della caduta di potenziale dovuta alla resistenza ohmica dell'elettrolito: e da alcune esperienze preliminari fatte a diverse intensità di corrente è risultato che tale caduta di potenziale corrispondeva per ogni ampère ad una lunghezza di 9,5 cm. di filo del reocordo. Questo valore moltiplicato per l'intensità di corrente dà per ogni misura il termine correttivo da sottrarre.

Nella tabella n. 1 sono riuniti i valori sperimentali e quelli calcolati: i numeri della prima colonna indicano le intensità di corrente e quelli della seconda le lunghezze in centimetri lette sul reocordo; nella terza colonna figurano le lunghezze corrette nel modo che s'è detto, e nella quarta le forze elettromotrici corri-

[1] Questo valore si riferisce all'anodo avvolto di ossigeno gassoso: in breve tempo il gas scompare e la forza elettromotrice oscilla da 49 a 45 cm.

spondenti, calcolate in base al dato che con un elemento campione al cadmio (f. e. = 1.019) la compensazione avveniva a 35,5 cm.

Queste forze elettromotrici (π) rappresentano a meno d'una costante i valori della polarizzazione alle diverse intensità. Per dimostrare che tali valori soddisfano alla relazione logaritmica di Jahn e Schönrock basta porre

$$(1)\quad \pi = \alpha + \beta \log J$$

e determinare i coefficienti α e β utilizzando i volori di π corrispondenti a due intensità differenti. Scegliendo $J = 1,00$ risulta anzitutto $\alpha = 1,673$ e quindi $\pi = 1,673 + \beta \log J$; per determinare poi β si scelga $J = 0,1$ e allora $\beta = 1,673 - 1,491 = 0,182$.

Prendendo semplicemente $\beta = 0,18$ e $\alpha = 1,673$ si ottengono i valori della quinta colonna che, come si vede, combinano bene con quelli sperimentali della quarta. Le differenze sono ora in un senso, ora in senso contrario, in generale molto piccole, e sempre inferiori a un centesimo di volt. Dunque si può affermare che entro questi limiti la polarizzazione anodica segue la relazione logaritmica di Jahn e Schönrock.

A fondamento di questa relazione sta la formola generale

$$(2)\quad \pi = A + \beta \log C$$

nella quale C rappresenta la concentrazione dell'ossigeno disciolto nel metallo. Per dedurre la (1) basta considerare che la variazione di C col tempo si può esprimere come somma algebrica di due termini: uno positivo e proporzionale all'intensità della corrente, il quale si riferisce all'ossigeno che si rende libero, l'altro negativo e sensibilmente proporzionale alla concentrazione C, il quale si riferisce all'ossigeno che si diffonde. In equazione

$$(3)\quad \frac{dC}{dt} = aJ - bC$$

Questa servirà in seguito per altro scopo; per ora, supposto raggiunto lo stato stazionario, si ponga $\frac{dC}{dt} = o$ e allora

$$C = \frac{a}{b} J = kJ$$

Sostituendo nella (2) a C l'espressione trovata si ottiene appunto:

$$\pi = A + \beta \log k J = \alpha + \beta \log J$$

dove $\alpha = A + \beta \log K$.

Dunque in rapporto alla polarizzazione anodica il nichelio passivo si comporta come un metallo nobile indipendentemente dalla sua piccola solubilità e, stando alla teoria generale, la polarizzazione dipende dalla concentrazione dell'ossigeno disciolto.

Ora, ritornando alle considerazioni di prima, è da osservare anzitutto che non si saprebbe invero ben concepire una causa la quale facesse aumentare il grado di passivazione senza punto influire sulla polarizzazione. Per questa ragione e per il fatto, oramai messo in evidenza, che la sola causa determinante le variazioni di polarizzazione è l'aumento di concentrazione dell'ossigeno disciolto, pare si possa concludere, conformemente all'ipotesi di Muthmann e Frauenberger, che la causa della passività consista nella formazione della soluzione solida alla superficie anodica. Secondo questo concetto l'ossigeno disciolto determinerebbe un abbassamento della tensione di soluzione del metallo come una sostanza disciolta in un solvente ne fa abbassare la tensione di vapore.

Inoltre, siccome nell'andamento della polarizzazione non si osservano singolarità di sorta, vuol dire che la causa del cambiamento brusco di velocità osservato a 0,4 ampère debba ricercarsi fra quelle che non influiscono sensibilmenle sulla polarizzazione stessa: precisamente la scarica degli ioni HSO_4' soddisfa a questa condiziono e così l'ipotesi precedentemente fatta riceve indirettamente una conferma sperimentale.

La relazione di Jahn e Schönrock sarebbe venuta meno nel caso che per speciali attrazioni specifiche fra ossigeno e nichelio il coefficiente di diffusione dell'equazione differenziale (3) non si fosse mantenuto costante. Ma non per questo si può dire che simili azioni non si presentino, e con effetti ben sensibili sulla tensione di soluzione del nichelio e sulla polarizzazione, nel passaggio dallo stato di attività a quello di passività.

Ho tentato di decidere la quistione partendo dall'equazione differenziale (3) e integrandola nell'ipotesi di a e b costanti; si ottiene

$$-\frac{1}{b}\ln(aJ - bC) = t + \text{costante}$$

Per determinare la costante d'integrazione, si indichi con C_0 la concentrazione iniziale dell'ossigeno, corrispondente a $t = o$; allora

$$\text{costante} = -\frac{1}{b}\ln(aJ - bC_0)$$

e quindi

$$\frac{1}{b}\ln\frac{aJ - bC_0}{aJ - bC} = t$$

Risolvendo in rapporto a C e semplificando risulta

$$C = \frac{a}{b} J \left(1 - e^{-bt}\right) + C_0\, e^{-bt}$$

ossia, ponendo $\frac{a}{b} = K$.

$$(4)\quad C = kJ\left(1 - e^{-bt}\right) + C_0\, e^{-bt}$$

Questa relazione esprime la concentrazione dell'ossigeno al tempo t, sotto l'influenza della corrente polarizzante J e a partire da una concentrazione iniziale qualunque C_0.

Per $t = \infty$ si ha

$$(5)\quad C = k\,J$$

cioè raggiunto lo stato stazionario la concentrazione è proporzionale all'intensità, come già si conosce.

Si supponga adesso che fra due punti del circuito di corrente vi siano due rami derivati: uno formato da una resistenza regolabile e l'altro da un interruttore che dia una serie continua di contatti e di interruzioni. Sia t_1 la durata d'un contatto e t_2 quella d'una interruzione e questi tempi siano abbastanza grandi in rapporto al periodo variabile della corrente che si possano trascurare i fenomeni di autoinduzione. Di modo che l'intensità della corrente è da ritenersi costante in tutto il periodo di un contatto e di una interruzione.

Quando si stabilisce un contatto la resistenza dell'altro ramo derivato si trova chiuso in corto circuito ed è come se non esi-

stesse: sia J_1 l'intensità della corrente che passa in queste condizioni ed J_2 l'intensità corrispondente a un'interruzione; evidentemente $J_1 > J_2$. Indicando infine con $C^{(n)}$ e $C_0^{(n)}$ le concentrazioni dell'ossigeno rispettivamente alla fine e all'inizio della n.esima interruzione si hanno le due equazioni, analoghe alla (4).

$$(6) \quad \begin{aligned} C^{(n)} &= kJ_2 \left(1 - e^{-bt_2}\right) + C_0^{(n)} e^{-bt_2} \\ C_0^{(n)} &= kJ_1 \left(1 - e^{-bt_1}\right) + C^{(n-1)} e^{-bt_1} \end{aligned}$$

dalle quali

$$C^{(n)} = kJ_2 \left(1 - e^{-bt_2}\right) + kJ_1 \left[e^{-bt_2} - e^{-b(t_1+t_2)}\right] + C^{(n-1)} e^{-b(t_1+t_2)}$$

e ponendo per semplicità

$$e^{-bt_2} = X \qquad e^{-b(t_1+t_2)} = y$$

risulta la prima delle seguenti equazioni

$$\begin{aligned} C^{(n)} &= kJ_2 (1 - X) + kJ_1 (X - y) + C^{(n-1)} y \\ C^{(n-1)} &= kJ_2 (1 - X) + kJ_1 (X - y) + C^{(n-2)} y \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ C^{(2)} &= kJ_2 (1 - X) + kJ_1 (X - y) + C^{(1)} y; \end{aligned}$$

le altre si ottengono facendo variare l'indice da n-1 a 2.

Sommando membro a membro dopo aver moltiplicato

ambo i membri della 2^a per y
» » » 3^a » y^2
. . . .
ambo i membri della (n-2)esima per y^{n-2}

si ottiene, a riduzioni fatte,

$$C^{(n)} = k\,(1 + y + y^2 + \ldots\ldots + y^{n-2})\,[J_2 (1-X) + J_1 (X - y)] + C^{(1)} y^{n-1}$$

Poichè $y < 1$, supponendo *n* sufficientemente grande si può trascurare la potenza y^{n-1} e scrivere

$$C^{(n)} = kJ_2 \frac{1 - X}{1 - y} + kJ_1 \frac{X - y}{1 - y}$$

Per calcolare la concentrazione media corrispondente alla medesima interruzione basta ricorrere alla prima delle (6) che

$$C_0^{(n)} = \frac{C^{(n)} - kJ_2(1 - X)}{X}$$

Da questa e dalla precedente si deduce:

$$(7) \qquad \frac{C_0^{(n)} + C^{(n)}}{2} = \frac{1}{2} \; \frac{kJ_2(1 - X)(X + y) + kJ_1(1 + X)(X - y)}{X(1 - y)}$$

Si ponga $y - X^2 = \sigma$ e quindi anche $X^2 - y = - \sigma$. Dalla prima si hanno successivamente:

$$X + y - X^2 - Xy = \sigma + X - Xy$$

$$(8) \qquad \frac{(1 - X)(X + y)}{X(1 - y)} = 1 + \frac{\sigma}{X(1 - y)}$$

e dalla seconda

$$X - y + X^2 - Xy = - \sigma + X - Xy$$

$$(9) \qquad \frac{(1 + X)(X - y)}{X(1 - y)} = 1 - \frac{\sigma}{X(1 - y)}$$

Mediante la (8) e la (9) l'equazione (7) diventa

$$(10) \qquad \frac{C_0^{(n)} + C^{(n)}}{2} = k \, \frac{J_1 + J_2}{2} - \frac{k\sigma(J_1 - J_2)}{2\,X(1 - y)}$$

Intanto le relazioni che definiscono σ, X ed y danno:

$$(11) \qquad \left(\frac{1}{e^b}\right)^{t_2} \left[\left(\frac{1}{e^b}\right)^{t_1} - \left(\frac{1}{e^b}\right)^{t_2}\right] = \sigma,$$

e poichè $\frac{1}{e^b} < 1$ si ha che σ è una quantità positiva se $t_2 > t_1$ e negativa se $t_1 > t_2$. Dunque nella prima ipotesi, stando alla (10), si può dire che « la concentrazione media dell'ossigeno dopo un tempo sufficientemente lungo è uguale alla media delle concentrazioni che corrispondono alle intensità J_1 e J_2 nel periodo stazionario, diminuita di un termine proporzionale alla differenza delle intensità e dipendente inoltre dalle durate t_1 e t_2 e dal coefficiente di diffusione dell'ossigeno ».

Se $t_1 = t_2$ o anche se le due durate differiscono molto poco fra di loro, σ è nulla o trascurabile e in questo caso « la concentrazione media dell'ossigeno è uguale alla media delle concentrazioni corrispondenti alle due intensità ». Lo stesso si può dire evidentemente della polarizzazione.

Questa conclusione è stata confermata dall' esperienza: infatti con un interruttore per il quale $\frac{t_2}{t_1} = 1,032$ e le durate stavano intorno a $\frac{1}{15}$ di secondo si sono avuti i seguenti valori:

TABELLA II.

J_1	J_2	$\frac{1}{2}(J_1 + J_2)$	I	I'
0,4	0,3	0,35	60,20	60.25
0.5	0,3	0.40	61,20	61,20
0,6	0,3	0,45	62.20	62,20
0,7	0.3	0,50	63.00	63,05
0,8	0,3	0,55	63,90	63.90

Si supponga ora di sopprimere il ramo derivato colla resistenza; in queste condizioni $J_2 = o$ e la (10) diventa

$$\frac{C_0^m + C^m}{2} = \frac{1}{2} kJ_1 \left[1 - \frac{\sigma}{X(1-y)}\right] \tag{12}$$

Indicando con π_1 la polarizzazione media si ha per la (2).

$$\pi_1 = A + \beta \log \left\{ \frac{1}{2} kJ_1 \left[1 - \frac{\sigma}{X(1-y)}\right] \right\} = A^1 + \beta \log \frac{1}{2} KJ_1$$

dove $A^1 = A + \beta \log \left[1 - \frac{\sigma}{X(1-y)}\right]$: d' altro canto la polarizzazione π_2 corrispondente all' intensità $\frac{1}{2}$ J_1 risulta

$$\pi_2 = A + \beta \log \frac{1}{2} kJ_1.$$

Sottraendo membro a membro si deduce:

$$\pi_2 - \pi_1 = A - A^1 = - \beta \log\left[1 - \frac{\sigma}{X(1-y)}\right] = \text{costante.} \tag{13}$$

Cosicchè « la polarizzazione media differisce dalla polarizzazione corrispondente a $\frac{1}{2}$ J_1 per una quantità che è indipendente dall'intensità della corrente ».

Nel caso del platino questa deduzione è stata verificata perfettamente. Infatti in una serie di esperienze preliminari si sono ottenute le seguenti cifrè:

TABELLA III.

$\frac{1}{2} J_1$	Δ	Δ'	differenze
0.1	1.86	1.83	0,03
0,2	1.92	1.88	0,04
0.3	1.96	1.92	0,04
0.4	1.99	1.95	0,04
0,5	2,03	1,99	0.04

I numeri sotto Δ indicano le forze elettromotrici corrispondenti allo stato stazionario, misurate con un voltometro e con l'uso di un elettrodo ausiliario di nichelio; i numeri sotto Δ' si riferiscono alle forze elettromotrici medie.

Misure più esatte, eseguite col metodo di compensazione, hanno dato i seguenti valori.

TABELLA IV.

$\frac{1}{2} J_1$	l	l'	differenze
0.10	65,2	63.2	2.0 cm.
0.15	66.0	63,9	2.1
0,20	66.9	64.9	2.0
0,25	67.5	65.3	2,2
0,30	68,0	65.9	2.1
0,35	68.3	66.3	2,0
0.40	68,7	66.5	2,2
0,45	69,2	67,1	2,1
0,50	69,6	67,7	1.9

Come si vede le differenze si conservano indipendenti dall'intensità conformemente alla previsione teorica.

Le stesse esperienze però eseguite con un elettrodo di nichelio han dato i seguenti risultati:

TABELLA V.

$^{1}/_{2}J_{1}$	I	I'	differenze	Ni disciolto in 20'
0,10	52,9	40.0	12.9 cm	33 mg.
0,25	57.0	52 — 49	5,0	40
0,30	58.1	53,3 — 51	4.8	49
0.35	58.9	54 51	4.9	82
0.40	59,6	55,5	4,1	55
0,50	61,0	57,5	3.5	31

Qui le differenze sono tutt'altro che costanti e mostrano un decrescendo coll'aumentare dell'intensità. Un fatto notevole è questo che alle intensità medie di 0.25, 0,30 e 0.35 ampère la polarizzazione media è periodicamente oscillante, cosa che non si verifica per le intensità medie minori e superiori.

Per quei tre valori dell'intensità media le differenze sono quasi costanti mentre le quantità di nichelio che vanno in soluzione si elevano rapidamente. In generale poi la solubilità dell'anodo si mostra incomparabilmente superiore a quella che normalmente si osserva colla corrente ininterrotta.

Questi fatti portano alla conseguenza che al di sotto di un certo grado di polarizzazione l'equazione generale (3) non è più applicabile: l'elettrodo non si comporta più come un metallo praticamente inattaccabile e questa forse è la ragione per cui in questo caso non si può più menar buona la teoria generale della polarizzazione.

Attorno all'elettrodo si osserva uno sviluppo continuo di ossigeno e non ostante l'esistenza di un inviluppo gassoso l'elettrodo mostra uno stato di semiattività: per questa ragione il potere passivante pare si debba attribuire, come si è ammesso, all'ossigeno sciolto nel metallo e non a quello che l'inviluppa.

Istituto di Chimica Generale della R. Università di Pisa

Di una nuova serie di ammoniacati solidi.

Nota di G. POMA.

(Giunta il 9 aprile 1910).

Come è noto l'acqua, l'ammoniaca ed altre numerose basi azotate presentano la tendenza ad associarsi con ioni scarsamente elettroaffini per dar luogo a composti complessi, che assai spesso, in condizioni fisiche opportune, possono esistere tanto allo stato solido che in soluzione.

Lo studio delle proprietà di tali composti, dei loro modi di formazione e dei loro limiti di stabilità presenta un notevole interesse, giacchè tali questioni si riconnettono con problemi sui quali oggi converge la generale attenzione dei chimici e che si riferiscono alla valenza, alla affinità ed allo stato dei corpi in soluzione. Gli idrati e gli ammoniacati infatti, fornirono a Werner gli esempi più dimostrativi su cui fondare la sua teoria sulla valenza ed essi si prestano nel miglior modo per la determinazione dei numeri di coordinazione (1). d'altro lato parecchi Autori sono inclini a ritenere che la formazione di complessi tra solvente e soluto sostenga una parte di singolare importanza nel proceeso della dissociazione elettrolitica (2).

Per le ragioni ora esposte credo non sia cosa priva affatto di interesse il descrivere una serie di ammoniacati da me preparata, di un tipo non ancora descritto nella letteratura, i quali partecipano ad un tempo del carattere dei composti complessi e di quello dei sali doppi.

Gli ammoniacati si formano per la unione di una o più molecole d'ammoniaca con un catione metallico. nulla ancora si sa di preciso circa l'esistenza d'ammoniacati solidi dovuti all'unione di ammoniaca con ioni negativi (3). Il numero delle molecole di ammoniaca

(1) Werner — Neure Anschauungen auf dem Gebiet der anorg. Chemie. S. 108.

(2) Ciamician — Zeitschr. phys. Chemie 6-403 [1890] — 69-96 [1909].
Werner — Ztschr. phys. Chemie 2,296 — 20,1.
Konovaloff — Wied. Ann. 11 — 161.
Carrara — Gazz. 37. I, 525 ed altri.

(3) Aus Abegg's Handbuch der anorg. Chemie, III B., III Abt., S. 76.

che possono far parte di ammoniacati solidi è variabilissimo per uno stesso sale e dipende, oltre che dalla natura dei sali impiegati, dalle modalità di preparazione e dalle condizioni fisiche alle quali sono sottoposti. Parecchi Autori hanno potuto valutare la stabilità di questi sali complessi, così per esempio Isambert [1] misurò la tensione gassosa dell'ammoniaca negli ammoniacati solidi, Matignon [2] ed altri determinarono i loro calori di formazione.

I metodi di preparazione di questi complessi sono essenzialmente due: L'uno d'essi consiste nel far passare sul sale solido una corrente d'ammoniaca gassosa: l'altro, nel cristallizzare l'ammoniacato dalle soluzioni acquose ammoniacali del sale corrispondente; talvolta è opportuno di facilitare la precipitazione del complesso, aggiungendo alla soluzione alcool etilico.

PARTE SPERIMENTALE.

Versando a poco a poco ed agitando energicamente, in cinquanta centimetri cubici di una soluzione concentrata di ammoniaca acquosa resa satura di ioduro potassico, quindici centimetri cubici di soluzione a circa il venti per cento di solfato di nichel. si ottiene un precipitato voluminoso, colorato in viola pallido, di cristallini microscopici, che si depongono rapidamente al fondo del recipiente. Il liquido sovrastante rimase incolore, esso non conteneva neppure in tracce nè acido solforico, nè nichel, ciò che dimostrava essere la precipitazione rispetto ad essi quantitativa.

Il precipitato venne filtrato alla pompa, lavato con ammoniaca acquosa, con alcool e con etere, poscia, posto tra carta bibula, venne seccato a lieve calore.

Una prima analisi quantitativa permise di riconoscere che esso oltre al nichel ed all'acido solforico, conteneva iodio, ammoniaca e potassio.

Una porzione pesata dell'ammoniacato solido venne sciolta in acido acetico diluito e portata al segno, con acqua distillata, in un matraccino tarato da cento centimetri cubici. In diverse parti aliquote del liquido così preparato, vennero determinati quantitativamente e poscia riferiti a cento centimetri cubici, i costituenti trovati prima, ad eccezione del potassio, che venne calcolato per

[1] Compt. rend. 66, 1259.
[2] Compt. rend. 128, 103.

differenza. Il nichel venne precipitato da una soluzione fortemente ammoniacale per via elettrolitica, usando un anodo rotante, l'ammoniaca venne determinata volumetricamente dopo averla spostata con soda contenente una piccola quantità di solfuro sodico, l'iodio e l'acido solforico coi metodi ordinarii.

Ecco i risultati analitici così ottenuti:

		Trovato	Teorico per $SO_4 Ni (NH_3)_6 . 2 KI$
di I	gr. 1.8752	42.82 %	43.12 %
» Ni	» 0.4332	9.89 »	9.97 »
» NH_3	» 0.7525	17.18 »	17.33 »
» SO_4	» 0.7070	16.15 »	16.30 »
» K	» 0.5817 (calc.)	13.28 » (calcolato)	13.28 »
	gr. 4.3496	99.32	100.00

per ottenere un risultato così soddisfacente ho dovuto prima analizzare parecchi campioni di questo ammoniacato, ottenendo sempre risultati molto concordanti sebbene meno buoni di questi ora riferiti. Per togliere tutte le impurità che l'ammoniacato trascina con sè, è necessario lavarlo fuori filtro con ammoniaca acquosa, con alcool e con etere e poscia seccarlo a lievissimo calore. In quest'ultima operazione è necessario procedere con la massima cautela, perchè un riscaldamento o eccessivo o troppo prolungato produrrebbe assai facilmente perdite di ammoniaca e liberazione di iodio.

In condizioni perfettamente analoghe, ma saturando la soluzione ammoniacale con bromuro e con cloruro potassico, invece che con ioduro, ho ottenuti i corrispondenti ammoniacati doppi, bromurati e clorurati, che all'analisi risultarono essere della stessa forma di quello precedentemente descritto.

A questo tipo di sali spetta dunque la formula:

$$SO_4Ni(NH_3)_6 . 2KX$$

nella quale X sta ad indicare un atomo di cloro, di bromo o di iodio.

Tutti tre questi sali sono violetti, però posseggono intensità di colorazione diverse, così quello contenente cloro è più intensamente colorato di quello contenente bromo ed entrambi più di

quello contenente iodio. Essi sono igroscopici. tendono a perdere ammoniaca assorbendo in sua vece dell'acqua. mentre il loro colore passa dal violetto al verde. La precipitazione avviene in modo quantitativo per il nichel e per l'acido solforico quando si impiega ioduro o bromuro potassico ammoniacale. non così nel caso del cloruro.

Dopo di aver ottenuti risultati di questa natura impiegando solfato di nichel ho voluto sperimentare in analoghe condizioni coi solfati di cobalto, di rame, di zinco e di cadmio e con soluzioni ammoniacali sature di IK.

Nel primo caso ho ottenuto un precipitato leggermente colorato in rosa. sul filtrato, che era incolore, non ho trovato nè cobalto, nè acido solforico.

Lasciato a sè il precioitato accennava ad ossidarsi, assumendo una colorazione prima azzurra e poi bruna. contemporaneamente si liberava iodio. Per questo fatto non ho potuto seccarlo perfettamente, questa è probabilmente la ragione per cui i risultati analitici sono meno concordanti coi teorici, di quelli già esposti per l'ammoniacato doppio, ottenuto col solfato di nichel.

L'analisi dell'ammoniacato ottenuto con soluzione acquosa di $CoSO_4$ e con soluzione ammoniacale satura di IK ha dato i seguenti risultati:

In gr. 8.0132 di ammoniacato erano contenuti:

			Trovato	Teorico per $SO_4Co(NH_3)_6 . 2KI$
di	I	gr. 3,372	42,08 %	43,0 %
»	CO	» 0,8195	10.23 »	10,01 »
»	NH_3	» 1.3520	16,90 »	17,30 »
»	SO_4	» 1.307	16,32 »	16.30 »

come già nel caso dell'ammoniacato doppio del nichel, così anche in questo ho creduto inutile dosare il potassio.

Questo risultato dimostra all'evidenza come anche in questo caso l'ammoniacato ottenuto sia anche un sale doppio della formula:

$$SO_4Co(NH_3)_6 . 2KI$$

Operando con soluzione ammoniacale satura di BrK invece che con quella IK. ho ottenuto risultati perfettamente analoghi.

Mescolando una soluzione acquosa di solfato rameico con una

ammoniacale satura di IK si ottiene un precipitato intensamente azzurro, molto instabile; non fu possibile lavarlo, sia perchè esso è assai solubile nelle stesse soluzioni acquose sature di ammoniaca, sia perchè con alcool o con etere si decompone. Analogamente ai casi precedenti i risultati analitici fanno ritenere che la formula del sale così ottenuto sia:

$$SO_4Cu(NH_3)_6 \cdot 2KI$$

Ho avuto risultati simili anche impiegando i solfati di cadmio e di zinco, su di essi peró non ho ancora esaurite le mie ricerche.

Mi è sembrato utile stabilire se era possibile ottenere ammoniacati doppi del tipo di quelli ora descritti quando si sostituisce ai solfati dei metalli pesanti fin qui adoperati, altri sali solubili in acqua, ma provvisti di un anione diverso. Ho così preparato una soluzione abbastanza concentrata di clorato nicheloso e l'ho versata con le precauzioni sopra ricordate, in una soluzione acquosa — ammoniacale satura di ioduro potassico; ho ottenuto in tal modo un precipitato cristallino di aspetto perfettamente simile a quello ottenuto prima usando il solfato di nichel. Dopo di averlo filtrato alla pompa, l'ho lavato con acqua ammoniacale, con alcool e con etere e l'ho seccato a lieve calore. Ho sciolto una porzione pesata del prodotto in acido solforico assai diluito e l'ho portata al segno in un matraccino da cento centimetri cubici. L'analisi fu da me condotta nello stesso modo seguito prima, soltanto mi fu necessario eseguire immediatamente la titolazione del ione iodio, giacchè la presenza dell'acido clorico causava rapidamente la ossidazione dell'acido iodidrico, mentre per riduzione dell'acido clorico si andava formando acido cloridrico. Dopo di aver titolato, col metodo di Volhard, l'acido iodidrico, per determinare l'acido clorico alcalinizzavo fortemente una parte aliquota della soluzione primitiva con idrato sodico, al liquido aggiungevo una certa quantità di lega di Devarda e poscia riscaldavo su bagnomaria per alcune ore; dopo avere acidificato con H_2SO_4 e filtrato, titolavo insieme gli ioni cloro e iodio e per differenza calcolavo la quantità di acido clorico presente. Eseguii analogamente la preparazione e l'analisi del prodotto, anche quando, invece delle soluzioni ammoniacali sature di IK, usai quelle di bromuro o di cloruro potassico per ottenere i corrispondenti ammoniacati doppi, bromurato o clorurato.

L'analisi di un campione di quest'ultimo ha dato i seguenti risultati:

In gr. 5,6285 di ammoniacato secco erano contenuti:

	Trovato		Teorico per $(ClO_3)_2Ni(NH_3)_6 . 2KCl$
di Cl'(ione)	gr. 0,7974	14,47 %	14,87 %
» Ni	» 0,6830	12,13 »	12,30 »
» NH_3	» 1,1850	21,05 »	21,39 »
» ClO_3	» 1,9300	34,30 »	35,03 »

L'analisi degli altri due ammoniacati contenenti bromo e iodio diede risultati soddisfacenti, simili a quelli ora riportati: mi è quindi lecito affermare che nelle sopra esposte condizioni, si ottengono i tre ammoniacati doppi della formula:

$$(ClO_3)Ni(NH_3)_6 . 2KX$$

Anche in questo caso si ottiene quantitativamente la precipitazione del sale di nichel impiegato, soltanto quando si usino soluzioni ammoniacali di ioduro e di bromuro potassico.

Ripetendo analogamente il procedimento descritto con clorato cobaltoso si ottengono gli ammoniacati della formola:

$$(ClO_3)_2Co(NH_3)_6 . 2KX$$

in cui X sta a rappresentare un atomo di iodio o di bromo.

In questo caso però non ho potuto ottenere l'ammoniacato contenente cloro e ciò concordemente a quanto ho potuto osservare allorchè operavo con solfato cobaltoso. Non ho ancora studiata la formazione di ammoniacati doppi preparati partendo dai clorati di rame, di zinco e di cadmio.

Finalmente ho cercato di ottenere sali doppi partendo dal nitrato o dal cloruro di nichel, ma fino ad ora il risultato fu negativo. Operando nel solito modo si ottengono bensì precipitati analoghi nell'apparenza a quelli già descritti, ma all'analisi essi risultarono concordemente, essere ammoniacati semplici della formula:

$$Ni(NH_3)_6X_2$$

Sarà interessante stabilire, per la reazione di cui mi occupo, quale influenza abbia sulla formazione di questi ammoniacati la natura degli ioni dei sali usati per prepararli. Nel corso di queste

ricerche, per esempio, non ho ancora potuto preparare ammoniacati che al posto di X contengano un anione che non sia un alogeno, d'altra parte ho osservato che se invece delle soluzioni ammoniacali di un sale aloide di potassio, s'impiegano quelle contenenti un sale corrispondente di sodio o di litio, l'ammoniacato doppio si forma con molto maggior difficoltà.

Finalmente credo opportuno mettere in rilievo che la quì descritta reazione oltre condurre alla preparazione di numerosi ammoniacati doppi non ancora conosciuti, permette di prepararne altri già noti, con un metodo assai più rapido e comodo di quelli attualmente in uso.

Ho osservato infatti che saturando con un sale alcalino od alcalino terroso assai solubile, una soluzione di ammoniaca concentrata e versando in questa la soluzione acquosa di un nitrato o di un cloruro di un metallo pesante che in soluzione formi facilmente degli ammoniacati, precipita assai spesso un ammoniacato semplice contenente il metallo pesante e l'anione del sale assai solubile, sciolto prima in ammoniaca. Siccome in tutte queste esperienze ho sempre operato con ammoniaca concentrata in grande eccesso, così ho sempre ottenuto i composti esaaminici.

In una nuova memoria, che verrà pubblicata quanto prima, cercherò di completare lo studio di questa reazione.

Laboratorio chimico della R. Università di Parma.

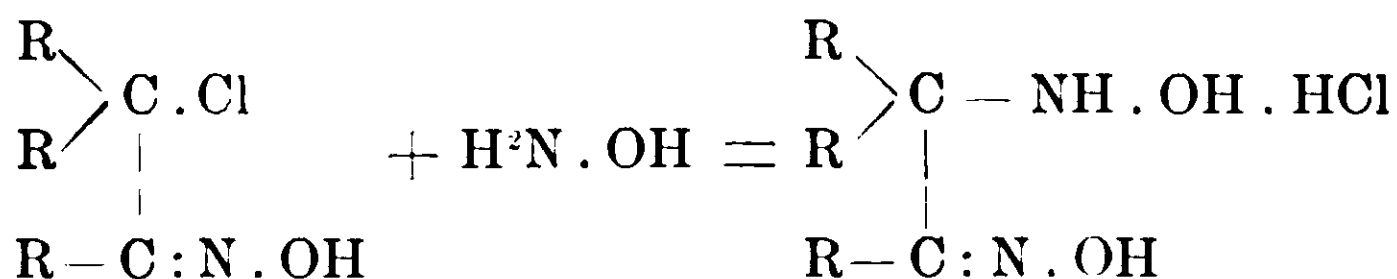
Azione dell' idrossilammina sui nitrosocloruri e nitrosati.

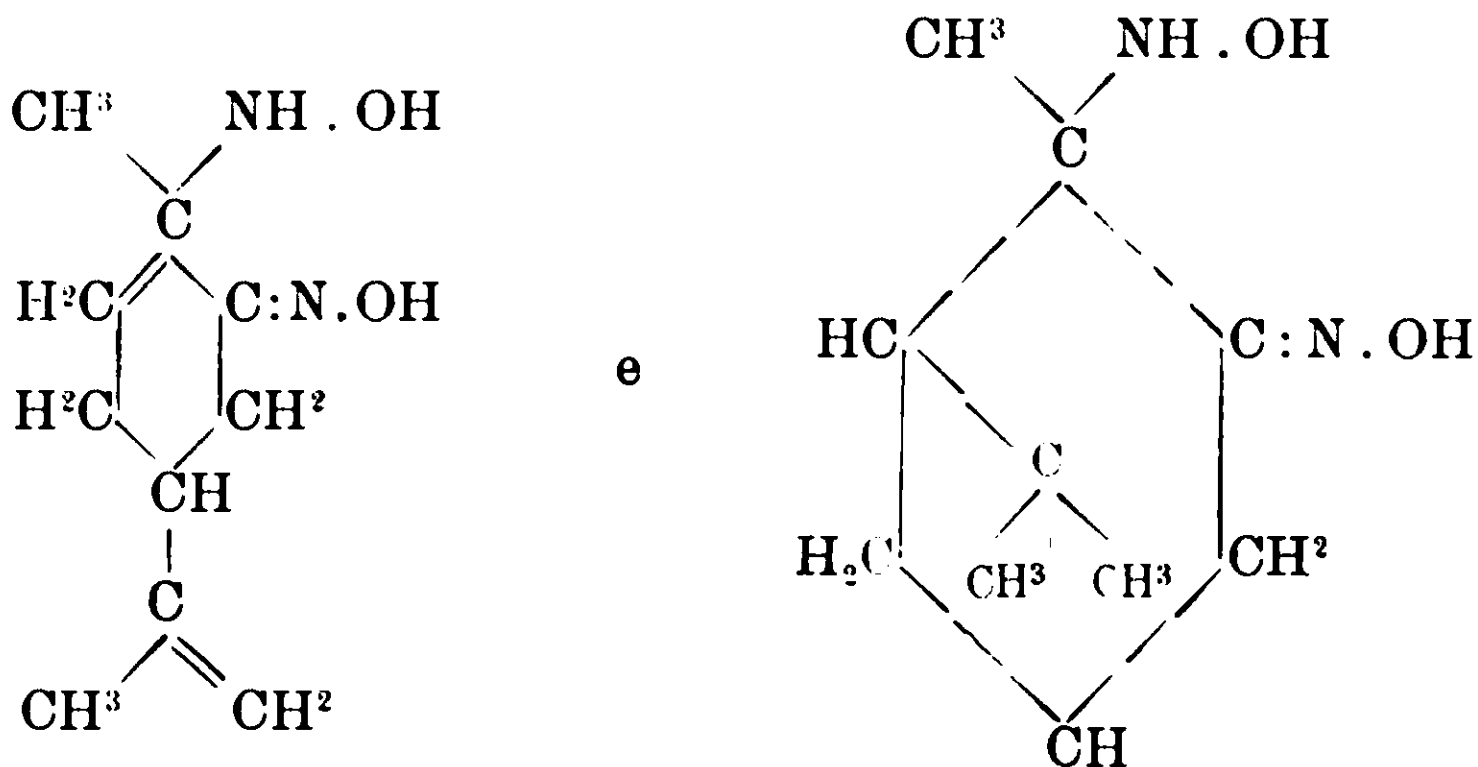
III. Idrossilamminossima α-β dell'amilene e derivati.

Nota di GUIDO CUSMANO.

(Giunta il 30 aprile 1910).

Non è molto tempo, ho dimostrato che l'idrossilammina reagisce sui bisnitrosocloruri, bisnitrosati, ecc , principalmente secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} R \diagdown \\ \quad \rangle C.Cl \\ R \diagup \; | \\ \qquad\;\; | \\ R-C:N.OH \end{array} + H^2N.OH = \begin{array}{l} R \diagdown \\ \quad \rangle C-NH.OH.HCl \\ R \diagup \; | \\ \qquad\;\; | \\ R-C:N.OH \end{array}$$

dando, così, origine al nuovo tipo delle idrossilamminossime α-β. Finora ho descritte quelle che si ottengono dai bisnitrosocloruri del limonene ([1]) e del pinene ([2]) e le cui formole sono rispettivamente:

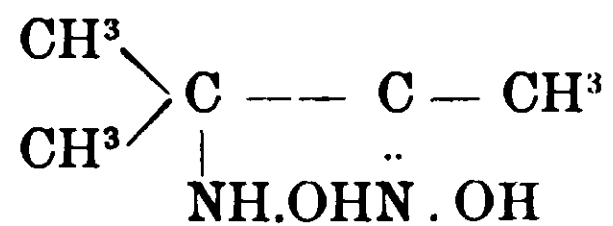
```
CH3   NH.OH                      CH3   NH.OH
   \ /                              \ /
    C                                C
   //\                              / \
H2C   C:N.OH                       /   \
 |    |               e         HC       C:N.OH
H2C   CH2                        | \      |
   \ /                           |   C    |
    CH                           |  / \   |
    |                          H2C CH3 CH3 CH2
    C                              \     /
   / \\                             \   /
CH3   CH2                            CH
```

Quantunque tra i due corpi esista, come si vede, una grande analogia di costituzione, pure, il loro comportamento è assai diverso. Difatti, l'idrossilamminossima del limonene, all'infuori della riduzione del liquido di Fehling, non si presta a nessun'altra delle reazioni caratteristiche del gruppo ossamminico; vale a dire, non si condensa con le aldeidi, non reagisce con l'acido nitroso, non si ossida a nitroso composto, ecc. Invece, lasciata in soluzione alcalina, si trasforma in un corpo giallo, che precipita da questa mediante l'acido carbonico, e il quale è isomero ed equimolecolare con l'idrossilamminossima. Però, non ne ha più le proprietà riducenti, sebbene sia con essa in relazione semplice, poichè, per trattamento con gli acidi minerali vi si trasforma di nuovo.

L'idrossilamminossima del pinene segue il comportamento delle comuni idrossilamminossime α-γ; quindi, in essa il gruppo ossamminico reagisce normalmente con l'acido nitroso, le aldeidi, gli ossidanti; inoltre può essere sostituito con l'ossidrile con grande facilità, così p. es. mediante soluzioni diluite d'acido acetico.

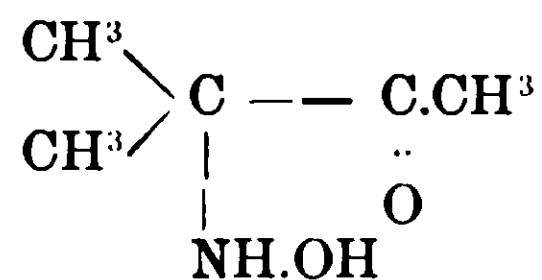
Nel continuare lo studio di queste idrossilamminossime α-β, che i fatti sinora raccolti rendono interessante, ho voluto anche prepararne qualcuna della serie grassa (la quale, del resto, non

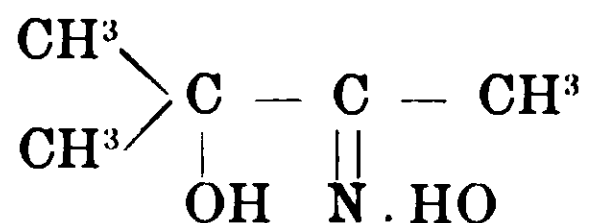
([1]) Gazz. chim. ital., *40*, I, 602.
([2]) Id., *40*, II, 122.

ha esempi neppur di quelle α-γ) e a tal fine ho fatto reagire l'idrossilammina sopra il bisnitrosato del trimetiletilene (comune amilene) e ho ottenuta l'idrossilamminossima:

$$\begin{array}{l} CH^3 \diagdown \\ \qquad \rangle C - C - CH^3 \\ CH^3 \diagup \quad | \quad\ \ \ddot{} \\ \qquad\ NH.OH\,N.OH \end{array}$$

Questa ha nel suo comportamento molti punti di somiglianza con il derivato analogo del pinene: tuttavia se ne distingue, perchè in essa si possono mettere maggiormente in evidenza le proprietà dei duè gruppi azotati. Così, dà i soliti derivati del gruppo idrossilamminico e qui è notevole il fatto che reagisce con l'acido nitroso, fornendo un' isonitrammina stabilissima, che può cristallizzarsi dall'acqua a caldo, mentre le isonitrammine grasse conosciute non si sono potute caratterizzare a motivo della loro grande decomponibilità.

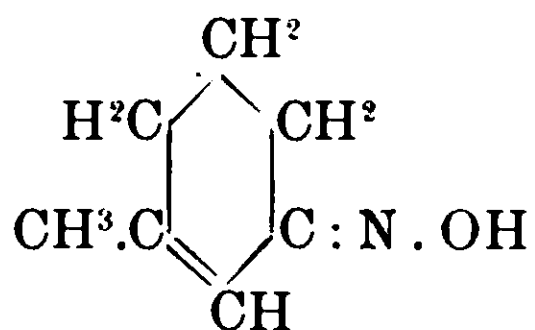
Come si è detto, l' idrossilamminossima del pinene, elimina facilmente per idrolisi il gruppo idrossilamminico, conservando l'ossimico. Quella dell'amilene, invece, può perdere l'uno o l'altro, secondo le condizioni. Se si tratta, per esempio, in soluzione alcoolico-eterea con acido cloridrico in eccesso si trasforma nella cheto-idrossilammina:

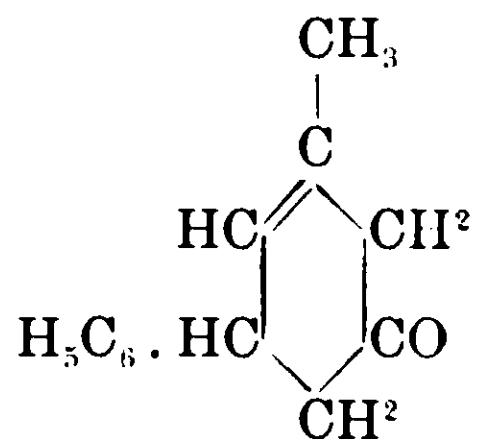
$$\begin{array}{l} CH^3 \diagdown \\ \qquad \rangle C - C.CH^3 \\ CH^3 \diagup \quad | \qquad \ddot{} \\ \qquad\quad | \qquad O \\ \qquad NH.OH \end{array}$$

composto il quale, finora, non ha analoghi nella letteratura chimica. L' azione lenta degli alcali, al contrario, determina l' uscita del gruppo idrossilamminico, che viene sostituito dall' ossidrile con formazione dell'ossima-alcool. isomero di struttura con il derivato suddetto:

$$\begin{array}{l} CH^3 \diagdown \\ \qquad \rangle C - C - CH^3 \\ CH^3 \diagup \quad | \quad\ \ \| \\ \qquad\ OH \quad N.HO \end{array}$$

Riassumendo, dal confronto del comportamento di queste tre idrossilamminossime, risulta che esse differiscono essenzialmente

per il fatto che in quella del limonene non è possibile, come nelle altre due, mettere in evidenza le reazioni del gruppo idrossilamminico. Una spiegazione di ciò è, a mio credere, da ricercare nella configurazione del gruppo ossimico.

La possibilità di stereoisomeria dovuta all'atomo dell'azoto, fra le chetossime alicicliche è ormai ammessa da molti autori. Già nel 1893, Knoevenagel e Klages [1] ritenevano che l'ossima inattiva del metilcicloesanone

CH^2
H^2C CH^2
$CH^3.C$ $C:N.OH$
CH

da loro descritta, fosse appunto uno stereoisomero dell'ossima pure inattiva precedentemente ottenuta da Hagemann [2] dallo stesso chetone. In seguito Harries e Jablonski [3] determinarono essere la prima la forma labile, la seconda la stabile. Anche Knoevenagel e Goldsmith [4] descrissero come stereoisomere due ossime del metilfenil-cicloesanone

CH_3
C
HC CH^2
$H_5C_6.HC$ CO
CH^2

senza, tuttavia, potere determinare la stabilità relative delle due forme, a causa della facilità con cui esse si cambiano una nell'altra.

La sparizione del doppio legame nei ciclochetoni ricordati, porta con sè la sparizione della coppia d'isomeri. Così Wallach [5] ottiene una sola ossima dal metilcicloesanone e Knoevenagel e Goldsmith [6] anche una sola ossima dal metil-fenil cicloesanone.

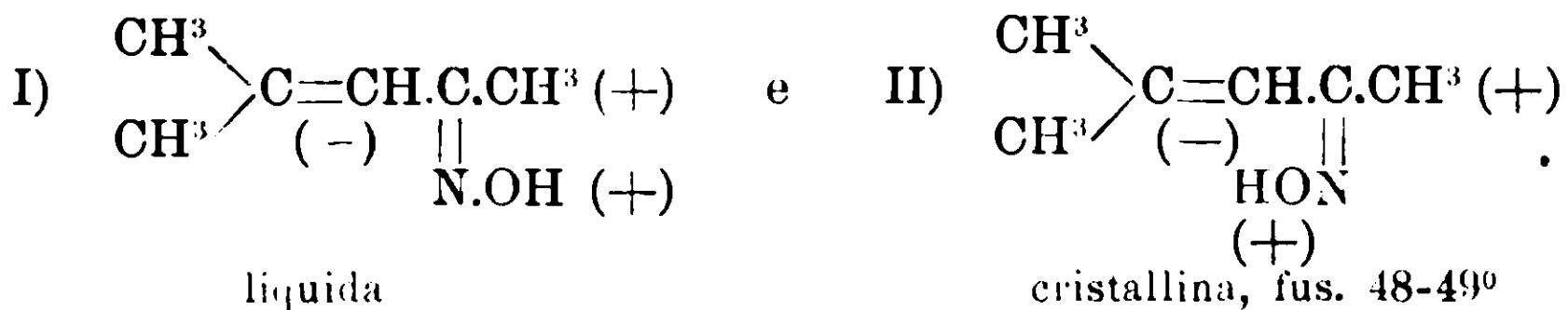
(1) Ann., *281*, 99.
(2) B., *26*, 886.
(3) B., *31*, 1375.
(4) B., *31*, 2465.
(5) Ann., *332*, 345.
(6) Ann., *303*, 259.

Si puòc oncludere che (come avviene per le chetossime grasse) principalmente per le chetossime alicicliche non sature le forme stereoisomeriche prevedibili con la teoria di Hantzsch e Werner hanno una stabilità tale che permette l'isolamento d'ambedue; per le chetossime sature una sola delle forme è stabile. Tuttavia, anche per esse, in qualche caso, le due forme appariscono nei derivati, poichè Wallach ([1]) ha trovato due benzoilderivati isomeri dell'ossima del cicloesanone.

Ora, delle tre idrossilamminossime da me descritte, quella del limonene è un composto non saturo, quelle del pinene e dell'amilene invece, sono composti saturi. Dalla prima sola, quindi, saranno da aspettarsi con maggiore probabilità stereoisomeri dovuti all'azoto ossimico; le rimanenti si manifesteranno in una sola forma stabile. Per la ricerca della loro configurazione si può osservare quanto segue.

Come è noto, la stabilità relativa di due chetossime stereoisomere dipende dalla configurazione di esse; è più stabile la forma, in cui l'ossidrile ossimico si rivolge verso di quello dei due radicali uniti al gruppo carbossimico, che esercita su di esso la maggiore forza attrattiva. Hantzsch ([2]) per via chimica, poi Abegg ([3]) per via fisica hanno classificato una lunga serie di radicali riguardo all'influenza che spiegano sull'ossidrile ossimico. Quindi, una volta conosciuta la stabilità relativa di due ossime stereoisomere, ci è dato determinare la configurazione d'ognuna; e reciprocamente, in base alla configurazione, prevedere la stabilità relativa suddetta. Seguendo tali criteri Harries e Jablonski ([4]) hanno assegnato le configurazioni I e II alle ossime labile e stabile dell'ossido di mesetile:

$$\text{I)}\quad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH.\underset{\substack{\| \\ N.OH\ (+)}}{C}.CH^3\,(+) \quad (-) \qquad e \qquad \text{II)}\quad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH.\underset{\substack{\| \\ HON \\ (+)}}{C}.CH^3\,(+) \quad (-).$$

liquida — cristallina, fus. 48-49°

ammettendo con Abegg ([5]) che i diversi gruppi posseggano le proprietà elettriche indicate nelle formole scritte.

([1]) Ann., 332, 345.
([2]) B., 24, 4018
([3]) B., 32, 291.
([4]) B., 32, 1331.
([5]) l. c.

Allo stesso modo, allora, data l'analogia esistente tra la costituzione dell'ossido di mesetile e quella del metilcicloesanone, si potranno attribuire alle ossime labile e stabile di questo le configurazioni seguenti:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad CH^2 \text{ --- } CH^2 \\
\qquad\quad \;| \qquad\quad\;\; | \\
H^3C - C = CH \,.\, C \,.\, CH^2 \;(+) \\
\qquad\;\; (-) \qquad \| \\
\qquad\qquad\qquad N \,.\, OH \;(+) \\
\text{labile, fus. } 60^0
\end{array}
\qquad e \qquad
\begin{array}{l}
\qquad\quad CH^2 \text{ --- } CH^2 \\
\qquad\quad \;| \qquad\quad\;\; | \\
H^3C - C = CH.C - CH^2 \\
\qquad\;\; (-) \qquad\;\; \| \\
\qquad\qquad\quad HO \,.\, N \\
\qquad\qquad\quad (+) \\
\text{stabile, fus } 83^0
\end{array}
$$

La mentonossima, che appare sotto una sola forma (stabile), avrà la configurazione:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad H^2C \text{ ------ } C^2H \\
H^3C \qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad | \\
\qquad > CH - CH - C - CH^2 - CH \,.\, CH^3 \\
H^4C \qquad (-) \qquad \| \qquad\;\; (+) \\
\qquad\qquad\qquad HO \,.\, N \\
\qquad\qquad\qquad (+)
\end{array}
$$

attribuendo proprietà negative al radicale unito al gruppo carbossimico, che comincia con un carbonio terziario e positive all'altro radicale, che comincia con un carbonio secondario. D'altra parte, ciò corrisponde al fatto che dalla mentonossima si ottiene il lattame (1)

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad H^2C \text{ ---------------- } CH^2 \\
H^3C \qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\
\qquad > CH - CH - NH \,.\, CO \,.\, CH^2 - CH - CH^3 \\
H^3C
\end{array}
$$

il quale, data quella configurazione, si deriva facilmente da essa mediante una trasposizione Beckmann.

Per analogia con quanto è detto qui sopra, alle idrossilamminossime dell'amilene, pinene e limonene spetteranno, per le forme stabili, le configurazioni:

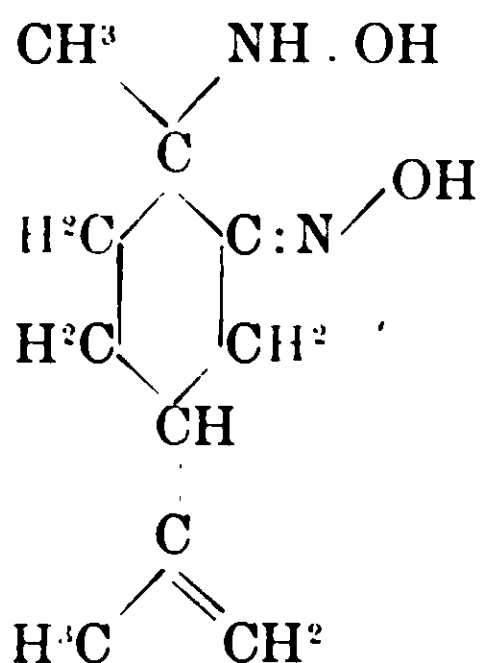
(1) Wallach, Ann., 332, 351.

$$H^3C\diagdown\diagup CH^3 \quad C - NH.OH \quad | \quad C = N \diagdown OH \quad | \quad CH_3$$

$$CH^3\diagdown\diagup NH.OH \quad C \quad HC \quad C = N \diagdown OH \quad C \quad H^2C \quad CH^3 \quad CH^3 \quad CH_2 \quad CH$$

$$H^3C\diagdown\diagup NH.OH \quad C \quad H^2C \quad C:N \diagdown OH \quad H^2C \quad CH^2 \quad CH \quad | \quad C \quad H^3C \quad CH^2$$

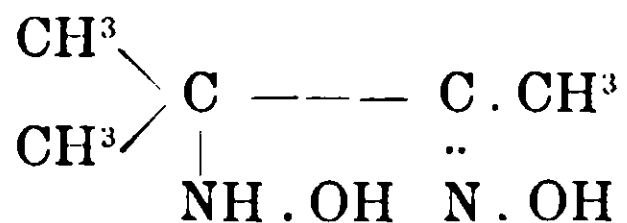
I primi due composti. quali ossime sature si manifesteranno solamente (o specialmente) in questa forma; il terzo, al contrario, quale ossima non satura. potrà assumere anche l'altra (labile):

$$CH^3\diagdown\diagup NH.OH \quad C \quad H^2C \quad C:N\diagup OH \quad H^2C \quad CH^2 \quad CH \quad C \quad H^3C \quad CH^2$$

Ed è questa possibilità che probabilmente determina la differenza di comportamento osservata fra le idrossilamminossime del pinene e dell'amilene e quella del limonene. Difatti, si può pensare che la forma labile (sin), nella quale l'ossidrile ossimico si rivolge verso il gruppo idrossilamminico. sia adatta a uno scambio di relazioni tra i due gruppi azotati per cui si origina l'isomero giallo ricordato. mentre spariscono le proprietà del gruppo idrossilamminico. Quindi, nel fatto l'idrossilamminossima sin non si riesce ad isolare. perchè rappresenta un prodotto di transizione.

PARTE SPERIMENTALE.

Idrossilamminossima dell'amilene.

(2-metil.2.idrossilamminabutanonossima)

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \quad \rangle C \;—\!—\!—\; C.CH^3 \\ CH^3 \quad | \qquad\quad \ddot{} \\ \quad NH.OH \quad N.OH \end{array}$$

Gr. 40 (1 mol.) di nitrosato d'amilene, preparato come indica Wallach [1], si sospendono in una soluzione di alcool metilico ed etere contenente circa gr. 16 (2 mol.) d'idrossilammina. Si riscalda leggermente per qualche istante su b. m.; così, la reazione s'inizia ed essa poi procede senza richiedere ulteriore riscaldamento. Ottenuta la totale soluzione del nitrosato si scaccia il solvente, distillando nel vuoto e riscaldando non oltre i 40°.

Il residuo oleoso, che si ha, in breve deposita un miscuglio dei nitrati di idrossilammina e del prodotto ricercato. Poichè, questi sali sono deliquescenti, invece di tentare la separazione per frazionamento, è preferibile trattare tutto il residuo suddetto con poca acqua calda, in cui esso si discioglie per intiero, e poi con carbonato sodico. Con il raffreddamento cristallizzano subito circa 15 gr. deil'idrossilamminossima libera; e altri 5 gr. si hanno concentrando le acque madri. Il prodotto, ch'è unico, si purifica mediante cristallizzazione dall'etere o dall'acqua. Da quest'ultima si ha in bei romboedri, o in prismi laminari esagonali. Fonde a 112° circa, rammollendo prima. Seccata su acido solforico dà all'analisi:

Sost. gr. 0,2379: CO^2 gr. 0,3965: H^2O gr. 0,1964.

Calc. per $C^5H^{12}O^2N^2$: C 45,38; H 9,16; trovato %: C 45,45; H 9.17.

E' assai solubile in acqua, alcool, etere acetico; poco in etere freddo, quasi affatto in benzolo. Si scioglie negli acidi e negli alcali caustici.

Riduce energicamente il liquido di Fehling a freddo.

Cloridrato. — L'idrossilamminossima trattata in soluzione di etere *secco* con acido cloridrico gassoso fornisce un monocloridrato in lamelle cristalline aggruppate, fus. 125-130°, assai deliquescente. Seccato fino a peso costante nel vuoto dà:

[1] Ann. 248, 161.

Sost. gr. 0,1082 : Cl gr. 0,0229.

Calc. per $C^5H^{12}O^2N^2$. HCl : Cl 21,01 ; trovato : Cl 21,16.

La soluzione eterea nella quale esso si forma, lasciata lungamente a sè, assorbendo umidità, deposita alcuni ciuffetti d'aghi lucenti, costituiti dal cloridrato d'una cheto-idrossilammina, che descriverò in seguito.

Nitrosoossima

$$\begin{array}{l} CH_3\diagdown \\ \qquad C - - C . CH_3 \\ CH_3\diagup \;\; | \qquad \ddot{} \\ \qquad NO \quad N . OH \end{array}$$

L' idrossilamminossima sciolta negli acidi diluiti e trattata con permanganato (in quantità corrispondente a un atomo d'ossigeno per una molecola della base) dà un prodotto dell'azzurro caratteristico dei nitrosocomposti terziari monomolecolari, che rimane in soluzione. Da questa, però, può essere estratto mediante l'etere e dopo lo svaporamento del solvente forma un olio bleuastro, che non accenna a cristallizzare.

p-Nitrobenzilidenderivato

$$\begin{array}{l} \qquad\quad O \\ \qquad N - - C . C^6H^4 . NO^2 \\ C^5H^9 \\ \qquad N . OH \end{array}$$

Si ottiene facilmente, riscaldando assieme per qualche minuto, quantità equimolecolari d'idrossilamminossima e d'aldeide p-nitrobenzoica.

Cristallizza in lamine esagonali, giallo chiaro, e riscaldato si decompone a 187° circa. Assai poco solubile in alcool e in etere acetico. Si discioglie negli alcali con colorazione rossa. Analisi:

Sost. gr. 0.2145 : N cc. 28,0.

Calcolato per $C^{12}H^{15}N^3O^4$: 15,87 ; trovato : N 15,52.

Nitroso idrossilamminossima dell'amilene.

$$C^5H^9 \begin{array}{l} \diagup N^2O^2H \\ \diagdown N . OH \end{array}$$

L'idrossilamminossima dell'amilene reagisce con particolare facilità con l'acido nitroso, fornendo un derivato assai stabile e che,

quindi, si distingue dalle isonitrammine grasse finora conosciute, le quali sono, invece, così decomponibili da non potersi caratterizzare allo stato libero (1).

Detta isonitrammina si ottiene, sciogliendo l'idrossilamminossima (1 mol.) in acido solforico diluito ($^1/_2$ mol.) e aggiungendo nitrito di sodio (1 mol.): dopo qualche istante, essa si separa in lunghi aghi incolori, lucenti. Concentrando a b. m. le acque madri, se ne raccoglie un'altra piccola quantità. Fonde a 81-82°.

Analisi: Sost. gr. 0,1410: N cc. 31,0 a 14° e 764 mm.

Calcolato p. $C^5H^{11}N^3O^3$: N 26,12; trovato %: N 26,0.

Molto solubile in alcool e in etere; discretamente in acqua. Non riduce il liquido di Fehling; colora fortemente in azzurro-verde la soluzione solforica di fenolo. E' assai stabile e si può riscaldare con acqua e cristallizzare da questa; gli acidi, però, la decompongono anche a freddo e diluiti.

Nel carbonato sodico si scioglie con effervescenza e dalla soluzione, se concentrata, tosto si separa in prismi lucenti, il *sale sodico dell'isonitrammina.*

Quest'ultima sposta anche l'acido nitroso dai nitriti. Per cui, il sale sodico sudetto si può avere rapidamente come segue. Si mescolano due soluzioni acquose concentrate dell'idrossilamminossima dell'amilene e di nitrito di sodio e si aggiunge qualche goccia d'acido solforico diluito, così da determinare la formazione di un poco d'isonitrammina libera, che subito si salifica, spostando altro acido nitroso, ecc.: così, tutta l'idrossilamminossima impiegata si trasforma nel sale dell'isonitrammina. Questo composto cristallizza insieme con tre molecole d'acqua, che perde rapidamente a 110°, o nel corso di qualche settimana, nel vuoto su acido solforico: allora, giunto a peso costante, fonde decomponendosi a 130°. Il sale è discretamente solubile in acqua e in alcool, anche a freddo, e solubilissimo a caldo.

Analisi. — I. Sost. cristall. gr. 0,2038; H^2O gr. 0,0464.

II. Sost. anidra gr. 0,1532: Na^2SO^4 gr. 0,0598.

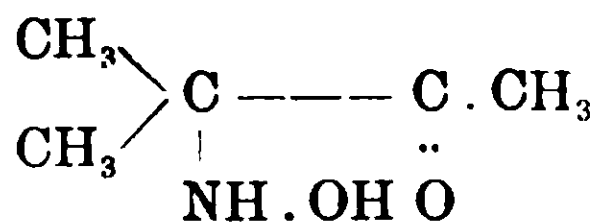
Calcolato per $C^5H^{10}N^3O^3Na\ 3H^2O$: H^2O 22,77; trovato %: H^2O: 22,82.

Calcolato per $C^5H^{10}N^3O^3Na$: Na 12,57; trovato: Na 12,65.

(1) Cfr. Frankland, Ann., *99*, 342; Harries e Lehmann, B., *30*, 230; W. Traube, Ann., *300*, 81.

Azione degli acidi sulla idrossilamminossima dell'amilene.

2-metil-2-idrossilammin-butanone.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! \underset{\displaystyle NH.OH}{\overset{}{C}} — — — \underset{\displaystyle O}{\overset{}{C}}.CH_3$$

L'idrossilamminossima dell'amilene è abbastanza stabile di fronte all'acido cloridrico diluito: a freddo vi si mantiene lungamente inalterata; a caldo solo in piccola parte viene attaccata, eliminando idrossilammina. Tuttavia, se si scioglie in molto alcool ed etere e si carica la soluzione con acido cloridrico, dopo alquanti giorni di riposo alla temperatura ambiente, cominciano ad apparire ciuffi di lunghi aghi duri e lucenti. Questo nuovo prodotto fonde decomponendo a 145° e a differenza del cloridrato dell'idrossilamminossima, non è deliquescente; è assai solubile in acqua e in alcool e dà all'analisi:

Sost. gr. 0,0849: Cl gr. 0.0190.

Calcolato per $C^5H^4O^2N$.HCl: Cl 23,07; trovato %: Cl 22,49.

Trattato con carbonato di sodio fornisce una base, la quale, per lento svaporamento delle soluzioni acquose cristallizza in lunghi prismi trasparenti, incolori e fonde a 96°-98°. Questa base è solubilissima in acqua, alcool, etere e *riduce energicamente il liquido di Fehling a freddo.* Le sue proprietà, insieme con la composizione del cloridrato autorizzano a ritenere ch'essa è la cheto-idrossilammina della formola sopra indicata. Questa supposizione è confermata dalla formazione di un *p-nitro-benziliden derivato*, che da essa si ottiene con il solito processo. Cristallizza per svaporamento delle soluzioni alcooliche in tavole rettangolari giallognole; abbastanza solubile in alcool o in etere a caldo: a 176° si decompone.

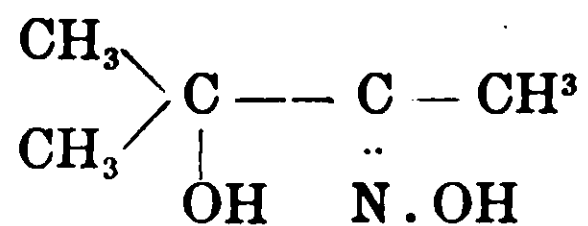
Analisi:

Sost. gr. 0,1122: N cc. 11,00 a 14° e 763,6 mm.

Calcolato per $C^{12}H^{14}N^2O^4$: N 11,22; trovato %: N 11,57.

Azione degli alcali sulla idrossilamminossima dell'amilene.

2-metil-2-ossi butanon-ossima

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} \text{ --- } \underset{\displaystyle N.OH}{\overset{}{\underset{\cdot\cdot}{C}}} - CH^3$$

Si scioglie l'idrossilamminossima in alcali concentrati e si lascia la soluzione, per alcuni giorni, alla temperatura ambiente. Poi si tratta con acido carbonico: si ha un precipitato semifluido, il quale, però, in qualche ora indurisce. Cristallizzando più volte il prodotto da alcool metilico ed acqua, esso si divide in due frazioni. l'una costituita dalle porzioni meno solubili e fusibili intorno a 150° e l'altra da quelle maggiormente solubili, fus. da 80° a 90°.

Quest'ultima contiene la ohetossima alcool; difatti, ricristallizzata dall'etere fissa il suo p. f. 96°-100° e si presenta in prismetti lucenti incolori. Dà all'analisi.

Sost. gr. 0,0522: N cc. 5,4 a 14°,5 e 763 mm.

Calcolato per $C^5H^{11}NO^2$: N 11,98; trovato %: N 12,17.

Il composto è molto solubile nell'alcool a freddo, discretamente in acqua e in etere a caldo, pochissimo, anche a caldo, in etere di petrolio. Si discioglie bene in idrato sodico e negli aoidi minerali diluiti. Non riduoe il liquido di Fehling, come il suo isomero; però riscaldato con acidi separa idrossilammina.

La frazione di sostanza ad alto punto di fusione, che si forma insieme con l'ossima alcool, cristallizza dall'alcool metilico in gruppi di prismi lunghi, incolori e così purificata fonde, decomponendosi, a 184°. Solubile abbastanza a caldo in alcool; assai meno in etere e pochissimo in acqua. Negli idrati alcalini va subito in soluzione, anche se molto diluiti; in acido cloridrico al 10 %, invece, si scioglie solo assai lentamente, e conferisce alla soluzione la proprietà di ridurre il liquido di Fehling. Questa riduzione non dà il prodotto da solo, o in soluzione alcalina.

Cagliari, Istituto di chimica generale dell'Università, aprile 1910.

Le soluzioni colloidi;

di E. PATERNÒ

(Conferenza letta alla Società Chimica Italiana - Sezione di Milano - il 30 aprile 1910)

Le geniali considerazioni di van't Hoff e di Arrhenius sulle proprietà e sulla natura delle soluzioni, dovevano servire evidentemente a chiarire le cosidette soluzioni colloidi ed è naturale che i primi chimici e fisici che si occuparono di crioscopia e delle determinazioni, pel suo mezzo, dei pesi molecolari dei corpi in soluzioni, abbiano rivolto anche sopra i colloidi la loro attenzione. Io e Nasini che fummo i primi ad applicare con praticità di criteri gli studi di Raoult, non mancammo infatti a questo compito, e nell'ultima delle quattro memorie che abbiamo pubblicate insieme dal 1886 al 1889 abbiamo accennato ad esperienze fatte con soluzioni acquose di albumina e di gelatina, concludendo che da quelle esperienze preliminari si deduceva soltanto che le sostanze colloidi avevano una *complessità molecolare grandissima.*

A conseguenza analoga venivano poco dopo Brown e Morris ([1]) con esperienze sull'inulina, la maltodestrina, l'acido arabinico e la destrina, e credettero anzi di poter fare delle considerazioni per stabilire i pesi molecolari di queste sostanze.

Ma nel settembre dello stesso anno 1889 pubblicavo una nota « Sul comportamento delle sostanze colloidi rispetto alla legge di Raoult » ([2]) nella quale il problema veniva esaminato sotto ben altra luce. Provavo in quella nota il fatto assai notevole che il tannino ha in soluzione acquosa tutto il comportamento delle soluzioni colloidi, non solo, ma che esso nell'acido acetico è un cristalloide nel senso che ha un peso molecolare determinato. Accennavo pure un altro fatto che completa il precedente, che cioè la soluzione di veratrina in benzolo era una soluzione colloide, e da questi fatti traevo le conseguenze:

« Che la proprietà colloide di una sostanza non è una qualità intrinseca inerente alla molecola del corpo, ma è una proprietà relativa che si manifesta in presenza di un solvente e di un altro no ».

([1]) J. of the C. Society, 1889, 462.

([2]) Gazz. chim. ital., 1889, T. XIX, pag. 684 e Zeit. f. Phys. Chemie, T. 4, 457.

Che per spiegare il diverso comportamento dell'acido tannico in soluzione acquosa o in soluzione acetica bisognava ammettere o « che l'acido tannico, e *per estensione le materie colloidi* non si sciolgono nel vero senso della parola nell'acqua, o pure che esse allo stato solido siano costituite da aggregati molecolari molto complessi che pel fatto della soluzione in acqua non si disgregano o si disgregano molto poco »..... e soggiungevo « parmi che non vi sia ripugnanza a supporre che in presenza dell'acqua l'acido tannico e le sostanze colloidi subiscano, *senza passare allo stato di vera ed effettiva soluzione.* un rigonfiamento e diano dei *miscugli* trasparenti ed omogenei, nè farà meraviglia che tali miscugli possano filtrarsi per carta, quando si sa che i microrganismi che sono dei complessi molecolari più considerevoli, filtrano attraverso la carta e restano in sospensione nell'acqua omogeneamente distribuiti e non sono affatto visibili e si rammenta che le sostanze colloidi come i microrganismi *sono meccanicamente precipitati dalle loro così dette soluzioni* per l'intervento di diverse sostanze ».

La idea di considerare le soluzioni delle sostanze colloidi organiche animali o vegetali (albuminoidi, gelatine, acido tannico, ecc.) come delle sospensioni in un liquido, fu la prima volta annunziata in questa occasione e se fin dal 1802 il Richter, a proposito dell'oro colloidale, aveva detto che esso si trovava allo stato di grande divisione, e se una supposizione simile aveva fatto l'Ebell nel 1883 a proposito dell'oltremare, (1) si tratta di cosa assai diversa. Anche l'Ostwald nel suo trattato (2) aveva scritto che le soluzioni colloidi sono più miscugli meccanici che composti, ma in quella espressione non si trova certamente il concetto così chiaro e limpido sulla natura delle soluzioni colloidi, e tanto meno il fatto importantissimo e capitale della varia funzione di una stessa sostanza rispetto a due liquidi diversi, fatto che deve considerarsi come la prova più diretta che nell'uno si scioglie e nell'altro no.

Le mie esperienze e le mie considerazioni servirono ad eliminare il concetto che la qualità di colloide fosse inerente alla struttura e costituzione della sostanza.

Ma indipendentemente da ogni considerazione di priorità, che ha poco valore pel progresso della scienza, il concetto che le

(1) Ber. B., *16*, 2429.
(2) T. I, pag. 527.

soluzioni dette colloidi fossero delle semplici sospensioni, andò rapidamente facendosi strada.

L'esame delle soluzioni colloidi col metodo di Tyndall ossia impiegando il *cono luminoso* contribuì molto a questo fine. Le prime esperienze sono dovute ad A. I. A. Prange ([1]) il quale però venne alla conclusione che l'argento solubile rosso di Carey Lea *era un colloide solubile nell'acqua*.

Ma Barns e Schneider ([2]) nel 1891 provarono che l'argento colloidale di Carey Lea era una sospensione e Picton e Linder ([3]) applicando largamente il metodo del cono luminoso ed esaminando la luce che viene polarizzata dalle sospensioni, aggiungevano nuovo argomento alla ipotesi che le soluzioni colloidi sono delle sospensioni di materie allo stato di grande divisione.

E dico aggiunsero nuovi argomenti e non risolvettero il problema, perchè quantunque gli autori ammettano che la prova sperimentale facesse difetto a me, e fosse stata data da Barus e Schneider, pure sembrami all'opposto che la prova fondata sulla legge di Raoult e sul vario comportamento nei diversi solventi debba considerarsi come più dimostrativa e sicura di quella fondata sui metodo ottico di Tyndall.

I lavori di Spring hanno mostrato quanto sia difficile ottenere soluzioni *otticamente vuote*, e come la illuminazione delle particelle e la polarizzazione della luce possa essere data da traccie di materia sospesa, che come il pulviscolo atmosferico non si riesce ad eliminare con nessun mezzo; e perciò la esistenza o la permanenza di particelle in sospensione, che possono anche in un liquido otticamente vuoto essere aggiunte con la sostanza solubile non può prendersi come prova che la sostanza non siasi disciolta, o sia rimasta in soluzione.

Ed a questo proposito osserverò che in questi ultimi giorni, lo Spring, avendo osservato che talune soluzioni saline da lui preparate cinque anni addietro, e che alla prova ottica avevano mostrato di tenere dei corpuscoli in sospensione, furono ora trovate *otticamente* vuote o quasi, ha creduto di poter dedurre « che quando la soluzione fu preparata si ebbe soltanto una liquefazione apparente

([1]) Recueil T. 9, p. 121, 1890.
([2]) Zeits. 8, 278.
([3]) J. of the C. S., vol. L, p. 148, 1892

del sale, e che il tempo abbia compiuta l'opera riducendo i gruppi molecolari alia loro maggiore divisione. » Ora non è forse più semplice supporre che i 5 anni di quiete abbiano prodotto la completa sedimentazione dei corpuscoli sospesi?

Ma checchè ne sia, anche dal punto di vista del metodo ottico, il problema è stato risoluto con la scoperta dell'ultramicroscopio, ed ora non è più messo in dubbio che le così dette soluzioni colloidi siano delie vere e proprie sospensioni di particelle solide di dimensione piccolissima. Ma non è questo che un primo e modesto passo verso la conoscenza della natura delle soluzioni colloidi. L'argomento è vastissimo e multiforme. Indipendentemente dalla parte teorica, vi sono centinaia di fatti sperimentali che attendono di essere chiariti o meglio determinati.

E prima di tutto dal punto di vista puramente chimico, non vi ha dubbio che la presenza di talune sostanze colloidi, abbia notevolissima influenza sulla velocità di reazione; nè ho bisogno di citare l'azione catalitica delle sospensioni metalliche di Bredig, nè le esperienze di Raschig sulla formazione dell'idrazina.

L'azione della elettricità, indipendentemente dai fenomeni di osmosi elettrica, produce a quanto sembra il trasporto dei colloidi ed il loro sfioccamento, ed ha fatto distinguere da taluni i colloidi in elettropositivi ed elettronegativi.

Ma più di tutto è necessario indagare la ragione del comportamento così diverso dei colloidi fra di loro. Vi sono soluzioni colloidi che si ottengono, come quelle comuni, pel semplice contatto del corpo solido col liquido; così le sospensioni di gelatina, di gomma, di acido tannico, e queste soluzioni colloidi evaporate lasciano un residuo solido capace di ridisciogliersi; vi sono altre soluzioni colloidi che si ottengono soltanto per una speciale polverizzazione elettrica come i metalli colloidali di Bredig.

Altre soluzioni colloidi si ottengono solo nelle reazioni chimiche, nelle quali dovendosi formare un corpo notoriamente insolubile, questo, in determinate condizioni resta tutto o parte in sospensione ed impartisce al liquido le proprietà di soluzione colloide. Così sono la maggior parte dei sali inorganici, degli idrati basici o acidi e dei solfuri colloidali.

Ora l'essere riusciti a provare che tutte queste soluzioni colloidi non sono che delle sospensioni, non esclude che fra la soluzione colloide di un albuminoide, e quella di una gelatina, della gomma, del-

l'acido tannico o l'altra dell'oro e dell'argento o di un altro metallo-o quella del floruro di calcio, o di un solfuro, o dell'acido silicico non esistano delle differenze notevolissime, dirò anzi essenziali, e che sulla probabile causa di queste differenze non si ha ancora nessun concetto chiaro.

Ma è forse chiaro in tutte le sue parti il concetto di soluzione? Per quanto il Walden creda che le due teorie che considerano la soluzione un fenomeno chimico o un fenomeno fisico, abbia la scienza moderna conciliato, pure la cosa non è semplice come può sembrare a prima vista.

Non è questa l'occasione di discutere l'ampio ed intricato argomento, ma non è pur tuttavia possibile adagiarsi all'idea della conciliazione fra teoria chimica e teoria fisica delle soluzioni e se può ammettersi in soluzione la presenza di composti idrati, non è così facile supporre la esistenza di composti molecolari fra solvente e sostanza disciolta a proporzioni indefinite.

Forse a chiarire il concetto di soluzione, è utile il procedere per via di analogia con altri fenomeni. I concetti di tensione di vapore e di vapore saturo sono chiari.

Moltissimi liquidi, per non dir tutti, e molti solidi, in presenza di un gaz che non abbia alcuna azione chimica con essi, hanno la tendenza, più o meno pronunziata, ad assumere lo stato gassoso e le particelle che così emanano e si diffondono nel gaz hanno le proprietà dei gaz.

Il fenomeno che avviene quando uh solido si scioglie in un liquido non è forse del tutto analogo? Un pezzo di zucchero gettato in un bicchiere di acqua non si comporta forse come una goccia di acqua fatta cadere in un recipiente pieno di un gas secco? Lo zucchero sparisce nell'acqua e costituisce un tutto omogeneo, come l'acqua si volatizza e sparisce nel gas; i due fenomeni presentano il limite della saturazione e lo stato di saturazione è nell'uno o nell'altro caso dipendente dalla temperatura.

Ora questa analogia così precisa fra un liquido che si evapora ed il solido che si scioglie non svela forse un fenomeno della stessa natura; e se nell'un caso il liquido diventa gaz senza menomamente combinarsi con esso, non è legittimo ammettere che nella soluzione il solido diventi liquido o muti altrimenti di stato, e che perciò la soluzione non rappresenta che un fenomeno di mutamento di stato, provocato da una causa diversa dalla temperatura. Questi muta-

menti di stato per il contatto di corpi di stato fisico diverso sono del resto assai comuni e senza ingolfarsi in astruse teorie e limitandoci ad esempi tratti da fatti a tutti noti diremo: cosa rappresenta l'assorbimento di un gaz per parte di un liquido, dell'ammoniaca dall'acqua o dall'alcool, dell'acetilene dall'acetone, se non un mutamento di stato dell'ammoniaca e dell'acetilene, avvenuto pel contatto col solvente, mutamento che ha un limite e limite variabile con la temperatura?

Onde limitandoci ai fenomeni di soluzione dei solidi o dei gas nei liquidi, può definirsi la soluzione il mutamento di stato provocato dal contatto di un liquido, e quindi ne scaturisce la differenza con le così dette soluzioni colloidi nelle quali il solido, pur diffondendosi nel liquido, non muta di stato. Non posso in questa occasione svolgere in tutti i particolari questo modo di vedere, e analizzare i singoli e complessi fatti per desumere sino a qual punto queste idee sono in armonia con essi, e quali difficoltà presentano sotto alcuni riguardi. Accennerò soltanto che il fenomeno della solubilità dei liquidi fra di loro, può considerarsi come la soluzione di un solido in un liquido portata a temperatura più elevata del punto di fusione del solido; in questo caso l'eccesso del solido oltre quello necessario alla saturazione deve forzatamente separarsi sotto forma di liquido: così il fenol nell'acqua a temperatura superiore a 40°, la benzina nell'alcool a temperatura superiore ai 50°.

Ma nelle soluzioni le particelle del corpo disciolto, molecole e gruppi di molecole, per quanto posti in condizioni di coesione da assumere lo stato liquido, sono distinte e separate dalle molecole del solvente, come distinte e separate sono le molecole o gli ioni di due gaz mischiati che non contraggono combinazione chimica e di due liquidi solubili l'uno nell'altro. E da questo punto di vista la differenza fra una soluzione vera e una soluzione colloide è riposta soltanto nello stato fisico delle particelle che sono sparse nel solvente. Ma queste particelle sono distinte, come sono distinte nei miscugli di due gaz, e nei miscugli di due liquidi miscibili. E non solo sono distinte, ma possono separarsi facilmente con mezzi meccanici semplicissimi. Due gaz si separano per mezzo della diffusione, o centrifugandoli, e mi basti a questo proposito citare le esperienze del Bredig [1] sui miscugli

[1] Zeit. f. Phys. Chem., XVIII, 450.

d'idrogeno ed acido iodidrico ([1]) quelle di Nasini e di Brighenti e la comunicazione dell'ing. G. Mazza al VII Congresso di chimica tenutosi in Roma nei 1906 ([2]).

Le soluzioni saline non solo vengono concentrate per dialisi, ma anche per il solo effetto meccanico della centrifugazione, e se Duclaux ha provato che centrifugando una soluzione di ferrocianuro di rame si possono scolorare completamente gli strati superiori. Lobry du Bruyn ha provato che centrifugando diverse soluzioni saline si hanno forti differenze di concentrazioni fra i diversi strati. Ed anche prima Goppelsröder nelle sue numerose ricerche sull'analisi capillare ha largamente dimostrato i fenomeni di separazione che la capillarità induce nelle soluzioni. Anche i liquidi perfettamente mescibili possono separarsi per azione puramente meccanica. Ignoro se siano state fatte esperienze di centrifugazione, ma basta rammentare le importantissime esperienze di Gilpin e Cram ([3]) sul frazionamento del petrolio bruto per mezzo della diffusione capillare. Nè credo che le esperienze di Dumanoski ([4]) infirmino questi risultati.

Questi fatti sono certamente di molto valore, perchè tendono a provare che da un certo punto di vista le soluzioni vere si comportano come le colloidi, ma rendono sempre più chiara la differenza che in queste ultime, le particelle del corpo sospeso conservano lo stato solido. E parlo di particelle e non di molecole perchè dipendendo lo stato fisico di un corpo da diversa coesione molecolare, non possiamo affermare che nelle singole molecole possa parlarsi di stato solido, liquido o gassoso. Che nelle soluzioni colloidali le particelle siano allo stato fisico diverso è provato dall'ultramicroscopio, e dalla proprietà di polarizzare la luce; mentre nelle soluzioni vere, il solido, il liquido, o il gas formano col solvente un tutto assai più omogeneo. Alle soluzioni colloidi di un solido in un liquido, corrispondono nel caso di due liquidi le emulsioni, delle quali ne ho viste talune che neanche dopo anni si separano in istrati, e nel caso dei gaz lo stato nebuloso della materia.

Posso adunque concludere questa prima parte del mio studio affermando che l'idea da me esposta sino dal 1889 sulla natura delle soluzioni colloidi è stata confermata da tutti gli studi ulteriori ed

([1]) Atti dell'Istit. veneto, 1907.
([2]) Atti, T. VI, pag. 131.
([3]) Ann- Chem. Jour XL, 495, 1908.
([4]) Chemisches Centralblatt, 1910, pag. 495.

è in armonia alla ipotesi ed alle teorie più accreditate oggi giorno intorno alla natura delle soluzioni, e che la vera, la essenziale differenza fra una soluzione comune ed una colloidale è riposta nel fatto che nelle prime avviene un mutamento di stato nel corpo che si scioglie, nelle seconde per quanto possano avvenire fenomeni di disgregazione, o altri mutamenti ancora non accertati, lo stato fisico resta immutato.

Ed ora esporrò il risultato di alcuni studi sperimentali sulle soluzioni colloidi che vado compiendo coi miei assistenti dott. Spallino, dott. Cingolani, dott. Parravano.

Col dott. Parravano abbiamo iniziato lo studio del comportamento ebulliscopico e crioscopico delle nitrocellulose.

Col dott. Spallino ci siamo occupati del comportamento crioscopico ed ebulliscopico di talune resine.

Col dott. Cingolani abbiamo esaminato la influenza che la presenza di un colloide esercita sul comportamento crioscopico di talune sostanze, e alcune soluzioni colloidi che si ottengono con alcaloidi.

Il fatto che la soluzione del tannino nell'acqua è una soluzione colloide, ossia una sospensione, mentrechè l'acido tannico dà nell'acido acetico una vera e propria soluzione, e dà luogo ad una pressione osmotica in relazione al peso della sua molecola, è senza dubbio uno dei fatti più importanti nello studio delle soluzioni colloidi e merita di essere meglio studiato. Abbiamo in queste ricerche adoperato dell'acido tannico purificato, con cura, però non era privo di sostanze minerali e la soluzione dava degli abbassamenti termometrici che variavano da 2 a 16 centesimi di grado per concentrazioni dal 5 al 50 $^0/_0$. Cosicchè l'abbassamento termometrico è proporzionale a presso a poco alla concentrazione, come doveva essere attribuendo questo lieve abbassamento alle sostanze minerali che il tannino ostinatamente trattiene.

Neil' acido acetico invece per concentrazioni variabili dai 0,52 al 37,01 $^0/_0$ si hanno abbassamenti termometri dal 0°,12 a 3°,08 da cui con la costante $k = 38{,}8$ si calcolano pesi molecolari oscillanti fra 430 e 470.

In quanto alle soluzioni dell'acido tannico dobbiamo notare che quelle in acqua sono assai colorate, e diventano con l'aumentare della

oncentrazione vischiose e sempre più brune. La soluzione al 50 % , per quanto limpida, è di color rosso cupo intenso, e raffreddata a 0° si rapprende in una massa *bianca* solida, che alla temperatura ordinaria riprendo i caratteri primitivi; separandola per fusione frazionata in varie porzioni hanno tutte la stessa intensità di colore, onde vi è da presumere che non siano diversamente concentrate.

La soluzione in acido acetico non ha il colore intenso di quella acquosa, ma è appena giallognola; per aggiunta di benzolo precipita il tannino quasi bianco.

Ed anche questa differenza è caratteristica perchè è noto che le sospensioni colloidi assumono dei colori che non prendono le soluzioni. Come pure è degna di nota l'osservazione di Fawitz e di Güntler che il potere rotatorio del tannino in soluzione nell'acqua è triplo che in soluzione acetica.

Noi non entreremo a discutere intorno alla costituzione del tannino, nè tampoco intorno al suo peso molecolare studiato fra gli altri da Sabanjeff (Giornale russo di chimica e fisica, 22-104-1890) e da P. Walden (B. XXXV, p. 3167-1898). Mi basti accennare che abbiamo anche questa volta studiato l'acido digallico di Schiff, che dai Biginelli è stato riconosciuto per un composto arsenicale, e che abbiamo trovato che in acqua esso fornisce una vera soluzione e che crioscopicamente porta al p. m. di 204-210.

Resta così tolta ogni ombra di dubbio che il tannino artificiale fosse identico a quello naturale.

Fissato così il comportamento crioscopico del tannino, abbiamo studiato come altre sostanze si comportavano nelle sue soluzioni a varia concentrazione. Non darò conto delle esperienze singole. Abbiamo sperimentato con saccarosio e cloruro potassico in soluzioni di tannino al 5, al 10, al 20, al 30, al 40, ai 50 %.

E' da notare che l'acido tannico sciogliendosi in acqua ne aumenta notevolmente il volume. Non abbiamo studiato l'andamento del fenomeno, ma sciogliendo gr. 10 di acido tannico in cc. 10 di acqua, si ottenne una soluzione del volume di circa cc. 16,5. La concentrazione delle soluzioni di zucchero e di cloruro potassico (un corpo elettrolito e l'altro no) sono state calcolate rispetto al peso dell'acqua, non tenendo quindi conto nè del peso della soluzione tannica nè del suo volume.

Per lo zucchero abbiamo tracciato la curva per soluzioni di concentrazione variabile dal 3,4 al 31,6 % ed abbiamo osservato che la

presenza del 5 o del 10 $^0/_0$ di tannino non induce modificazione notevole.

Invece col cloruro di potassio, in soluzione di concentrazione variabile da 0,7 a circa il 12 $^0/_0$ abbiamo notato che per l'aggiunta dell'acido tannico, il p. m. va sempre aumentando. Siamo riusciti ad operare, sebbene con molto stento, con soluzioni contenenti sino al 50 $^0/_0$ di acido tannico, e calcolando il peso molecolare per concentrazione di cloruro potassico fra 2-3 $^0/_0$ abbiamo trovato che mentre nell'acqua pura è di circa 36 nella soluzione più concentrata di acido tannico sale a ben 62.

Naturalmente a questi lavori, per la difficoltà di esperimentare, non può darsi il significato di numeri precisi, ma servono ad indicare l'andamento del fenomeno. Essi indicano che la presenza di un colloide diminuisce notevolmente la dissociazione elettrolitica; ma potrebbe anche supporsi che il cloruro di potassio o i suoi ioni si associno in qualche modo alle particelle sospese dell'acido tannico: nuove esperienze sono all'uopo necessarie.

Un'altra esperienza merita di essere accennata colla quale abbiamo tentato di provare che i composti organometallici di Grignard non sono solubili nell'etere, ma debbono invece considerarsi come sospensioni ossia come soluzioni colloidi. Le nostre esperienze sono relative soltanto al joduro di magnesio etile. E' facile comprendere come la prova sperimentale diretta incontrasse delle difficoltà, perciò abbiamo ricorso ad una via indiretta. Dopo aver determinato il punto di ebollizione dell'etere assoluto e l'innalzamento che esso subisce per aggiunta di una data quantità di joduro di etile, abbiamo aggiunto ad una porzione del magnesio in polvere e facendo uso di due apparecchi Beckmann, nell'uno abbiamo fatto bollire con solo joduro di etile l'etere, nell'altro il prodotto aggiunto di magnesio, osservando le variazioni di temperatura. Nello spazio di 6 ore la temperatura di ebollizione del miscuglio di etere e joduro di etile variò appena di 0°,01-0,05, mentre che la temperatura del prodotto in presenza del magnesio subì un abbassamento di circa 2 gradi. Ciò rende probabile la supposizione che mano mano che il magnesio si scioglie la soluzione diventa meno concentrata e che perciò il joduro di magnesio-etile dà nell'etere una soluzione colloide. Ma su queste esperienze ritorneremo perchè abbiamo notato che avviene un fenomeno di soprariscaldamento che ancora non ci siamo perfettamente spiegato.

Intorno ad un altro ordine di esperienze mi si permetta di accennare brevemente. Le soluzioni di parecchi alcaloidi in etere sono soluzioni colloidi. Così aggiungendo la chinina all'etere assoluto non si osserva all'esame ebullioscopico la benchè minima variazione di temperatura, e pure la soluzione filtrata lascia per lo svaporamento un residuo non insignificante di alcaloide. Alla temperatura ordinaria l'etere anidro scioglie 0,6058 % di chinina pura e secca, e la soluzione esaminata al polarimetro nel tubo di cm. 41 dà una deviazione di — 4°.15; l'etere saturo di umidità scioglie molto più chinina cioè 3,4080 % e la soluzione devia di — 16°,3 cioè in diretta proporzione della chinina disciolta.

Anche la chinidina, la piperina, la codeina si comportano come la chinina. Questi 4 alcaloidi invece in alcool ed in benzina danno delle vere soluzioni.

La chinina ebullioscopicamente in alcool fornisce il p. m. di 310–320 (calcolato 324) la chinidina 326–330 (calcolato 324) la piperina 295–301 (calcolato 285) la codeina 300–309 (calcolato 299).

Questi stessi alcaloidi nel benzolo si comportano ebullioscopicamente in modo diverso; la piperina e la codeina conducono allo stesso p. m. che in soluzione alcoolica, la chinina e la chinidina danno un peso molecolare doppio (614–630 e 620–656).

Un altro fatto citeremo. Il dott. Duham ha descritto insieme al dott. C. A. Jacobson sotto il nome Carnobone, una sostanza complessa che si estrae dai reni e che è considerata come simile ad una licitina contenente invece di glicerina del galactoso. Per desiderio del dott. Duham abbiamo fatto lo studio crioscopico ed ebullioscopico di tale sostanza ed abbiamo trovato crioscopicamente che in fenolo si ottiene un p. m. compreso fra i 500 e 600, che il p. m. determinato ebullioscopicamente nell'alcool si avvicina ad un valore circa doppio di questo, mentre nella benzina si hanno all'ebullioscopio innalzamenti così piccoli da essere attribuiti ad impurezza ($^1/_{100}$ di grado al massimo). E però siamo condotti ad ammettere che il carnabone dia una sostanza colloide nel benzolo; a conferma diremo che il carnabone si scioglie notevolmente a caldo in questo solvente, dando una soluzione perfettamente limpida e scorrevole; ma raffreddando la soluzione si rapprende in una massa come la gelatina così densa che può capovolgersi il vaso in cui si conteneva senza che si versi o scorra.

Nè meno promettenti dei risultati ottenuti col dott. Cingolani nelle esperienze di cui ho dato brevemente un sunto son quelli ottenuti col dott. Spallino con le resine. Accennerò soltanto al mastice e al coppale.

Il mastice nel fenolo come solvente crioscopico conduce al p. m. di 300-347; ebullioscopicamente in alcool porta ad un peso molecolare 4 volte tanto.

Il coppale nel fenolo conduce ad un peso molecolare fra 300 e 335; nell'etere ebullioscopicamente non dà luogo ad alcun innalzamento, e pure esso si scioglie anche a freddo in quantità straordinariamente grande e dà una soluzione trasparente che si può filtrare senza difficoltà: è una soluzione colloide.

Le esperienze sulle nitrocellulose che vado compiendo col dottor Parravano non sono ancora molto innanzi, ma risulta da esse evidente che non soltanto con l'acetone, l'alcool metilico e con un miscuglio di alcool ed etere si hanno soluzioni colloidi, ma che lo stesso avviene con parecchi altri solventi che gelatizzano come si dice la nitrocellulosa; del resto l'esame micrografico fatto da me e dal dott. Traetta-Mosca delle balistiti aveva già mostrato che la fibra del nitrocotone nella gelatinizzazione resta nettamente separata dalla sostanza gelatinizzante.

Le esperienze che ho sommariamente esposte e le considerazioni che ho svolto in principio mostrano qual è l'importanza e la portata dell'argomento che ho avuto l'onore, non di svolgere, ma di indicare per accenni.

Non soltanto la chimica e le sue industrie, ma la biologia e la medicina hanno molto da attendere dallo studio ordinato ed attento delle soluzioni colloidi.

Direttore responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Italia — Via Ripetta, 39.

INDICE DEGLI AUTORI

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Vol. XL.

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

Z

INDICE DELLE MATERIE

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Voi. XL

A

B

C

D

E

F

G

I

L

M

N

O

P

Z

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 10

Fig. 11

Fig. 12